

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (uspro)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 676 461 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95104475.9**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **C09K 11/06**, C07D 413/04,  
C07D 263/32, C07D 263/56,  
C07D 307/79, C07D 307/80,  
C07D 307/81, C07D 271/10

22 Anmeldetag: **27.03.95**

30 Priorität: **07.04.94 DE 4411969**  
**25.11.94 DE 4442063**  
**27.12.94 DE 4446818**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.10.95 Patentblatt 95/41**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

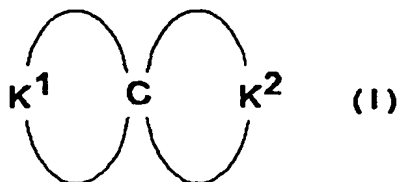
71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESellschaft**  
**Brüningstrasse 50**  
**D-65929 Frankfurt am Main (DE)**

72 Erfinder: **Lupo, Donald, Dr.**  
**Waldschmidtstrasse 7**  
**D-60316 Frankfurt (DE)**  
Erfinder: **Salbeck, Josef, Dr.**

**Flachsland 56**  
**D-65779 Kelkheim (DE)**  
Erfinder: **Schenk, Hermann, Dr.**  
**Breckenheimer Strasse 32**  
**D-65719 Hofheim (DE)**  
Erfinder: **Stehlin, Thomas, Dr.**  
**Frankfurter Strasse 14**  
**D-65830 Kriftel (DE)**  
Erfinder: **Stern, Roland, Dr.**  
**Hauberrisserstrasse 13**  
**D-65189 Wiesbaden (DE)**  
Erfinder: **Wolf, Arno, Dr.**  
**Am Linsenberg 23**  
**D-55131 Mainz (DE)**  
Erfinder: **Kreuder, Willi, Dr.**  
**Sertoriusring 13**  
**D-55126 Mainz (DE)**

54 **Spiroverbindungen und ihre Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien.**

57 Verwendung von Spiroverbindungen der allgemeinen Formel (I),

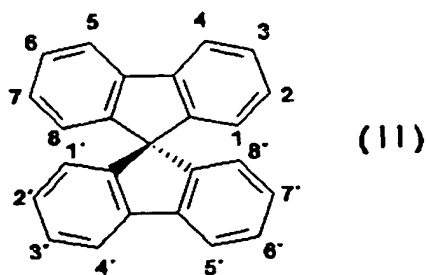


wobei

K<sup>1</sup> und K<sup>2</sup> unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten, in Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 9,9'-Spirobifluorenderivate der Formel (II),

EP 0 676 461 A2



wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert sein können.

Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, verbesserte Filmbildungseigenschaften und eine deutlich verringerte Tendenz zur Kristallisation aus. Dadurch wird die Herstellung von Elektrolumineszenzvorrichtungen erleichtert und ihre Lebensdauer erhöht.

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

5 Als Alternative zu herkömmlichen Anzeigeelementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz(EL)-materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), bekannt.

Elektrolumineszenzmaterialien sind Stoffe, die befähigt sind, beim Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen. Das physikalische Modell zur Beschreibung dieses Effektes basiert auf der strahlenden  
10 Rekombination von Elektronen und Elektronenlücken ("Löchern"). Bei lichtemittierenden Dioden werden die Ladungsträger über die Kathode bzw. Anode in das Elektrolumineszenzmaterial injiziert.

Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten ein Lumineszenzmaterial als lichtemittierende Schicht.

Allgemein sind Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A9, 5th Ed. VCH Verlag 1987 und der dort zitierten Literatur.

15 Neben anorganischen Stoffen, wie ZnS/Mn oder GaAs, sind auch organische Verbindungen als EL-Materialien bekannt geworden.

Eine Beschreibung von EL-Vorrichtungen, die niedermolekulare organischen EL-Materialien enthalten, findet sich beispielsweise in US 4,539,507.

Nachteile dieser niedermolekularen organischen Materialien sind beispielsweise die ungenügenden  
20 Filmbildungseigenschaften und eine ausgeprägte Tendenz zur Kristallisation.

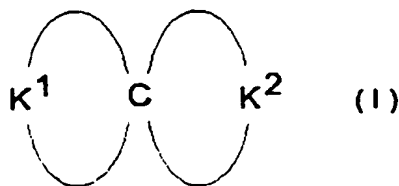
In jüngerer Zeit sind auch Polymere als EL-Materialien beschrieben worden (siehe z.B. WO-A 90/13148). Jedoch ist die Lichtausbeute (Quanteneffizienz) bei diesen Stoffen beträchtlich geringer als bei den niedermolekularen Verbindungen.

Wünschenswert war es, EL-Materialien zu finden, die gute Lichtausbeuten zeigen und gleichzeitig zu  
25 dünnen homogenen Filmen verarbeitbar sind, die eine geringe Kristallisationsneigung aufweisen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich Spiroverbindungen, insbesondere Derivate des 9,9'-Spirobifluorens, in hervorragender Weise als EL-Materialien eignen.

Einzelne Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in US-A 5,026,894, J. M. Tour et al. J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5662 und J. M. Tour et al. Polym. Prepr. (1990) 408 als Verknüpfungselemente für  
30 polymere, organische Halbleiter beschrieben und als Materialien für molekulare Elektronik vorgeschlagen. Über eine mögliche Verwendung als EL-Materialien wird jedoch nichts gesagt.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Spiroverbindungen der allgemeinen Formel (I),



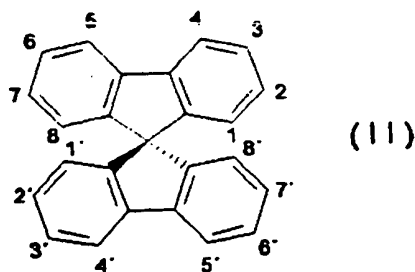
wobei

45 K<sup>1</sup> und K<sup>2</sup> unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten, in Elektrolumineszenzvorrichtungen.

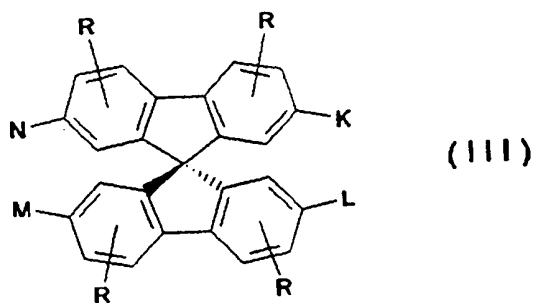
Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, verbesserte Filmbildungseigenschaften und eine deutlich verringerte Tendenz zur Kristallisation aus. Dadurch wird die Herstellung von Elektrolumineszenzvorrichtungen erleichtert und ihre Lebensdauer erhöht. Die Emissionseigenschaften der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen können durch  
50 die Wahl geeigneter Substituenten über den ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums eingestellt werden. Darüberhinaus erlaubt die kovalent gebundene Anordnung der zwei Teile der Spiroverbindung einen molekularen Aufbau in der Weise, daß bei beiden Hälften des Moleküls unabhängig bestimmte Eigenschaften eingestellt werden können.

So kann die eine Hälfte z.B. Ladungstransport- oder Ladungsinjektionseigenschaften besitzen, während die andere lichtemittierende Eigenschaften besitzt. Die durch die kovalente Anknüpfung fixierte räumliche Nähe der beiden Hälften ist dabei günstig für die Energieübertragung (siehe z.B. B. Liphardt, W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. (1981) 1118).

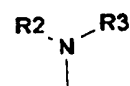
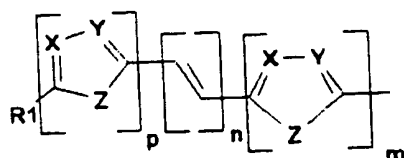
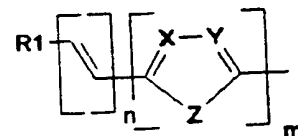
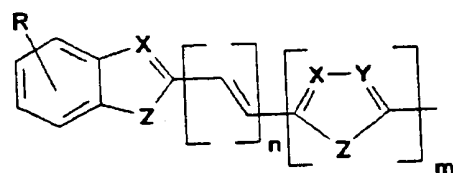
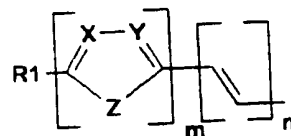
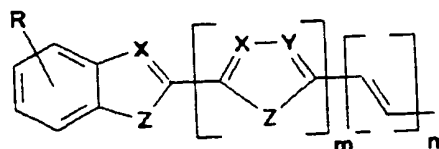
Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 9,9'-Spirobifluorenderivate der Formel (II),



wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert und/oder anelliert sein können.  
Besonders bevorzugt sind Spirobifluorenderivate der Formel (III),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:  
K, L, M, N sind gleich oder verschieden



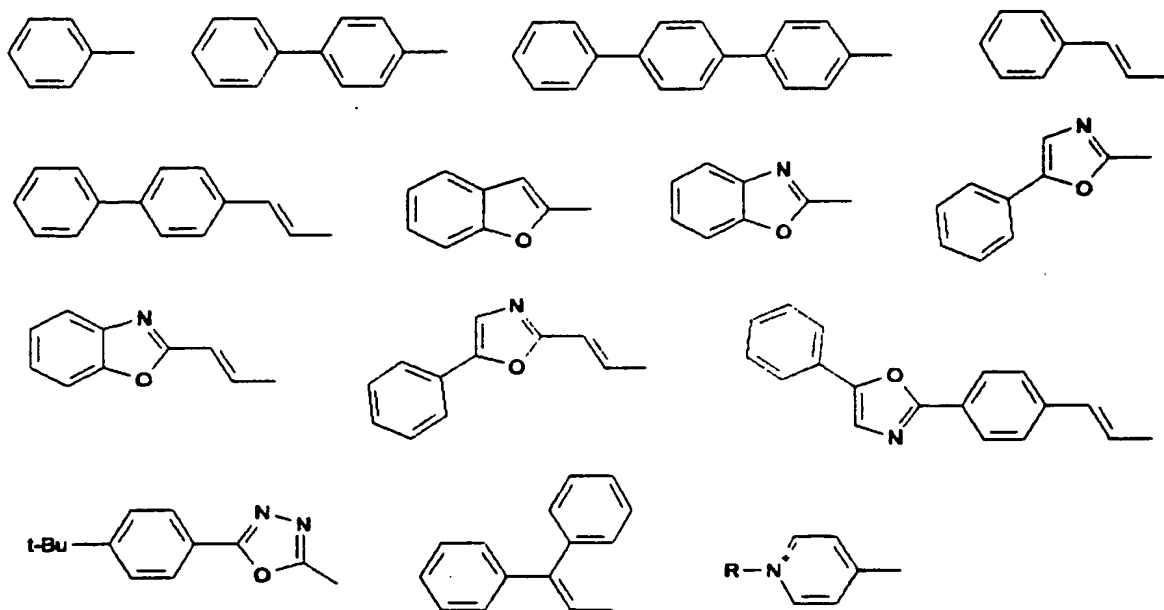
55 R

Ar

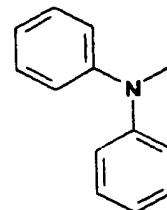
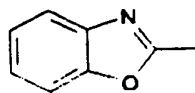
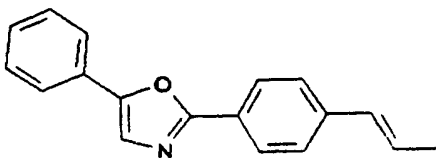
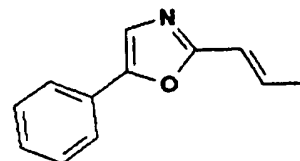
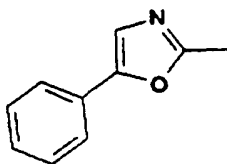
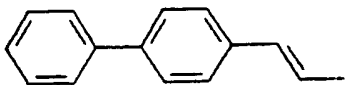
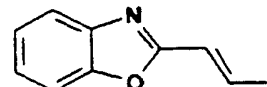
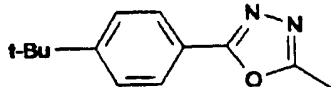
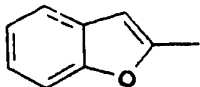
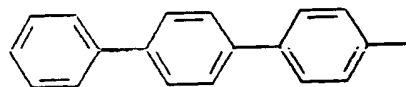
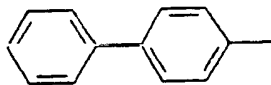
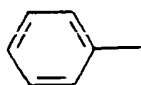
kann, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie K, L, M, N haben oder ist  
-H, eine lineare oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise  
1 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -Ar oder -O-Ar;  
ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser

Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann,  
 sind 0, 1, 2 oder 3;  
 X, Y sind gleich oder verschieden CR oder Stickstoff;  
 Z ist -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CR<sup>1</sup>R<sup>4</sup>-, -CH=CH-, -CH=N-;  
 R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> können, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R haben;  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden H, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-  
 Atomen, -Ar, 3-Methylphenyl.

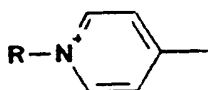
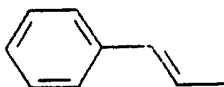
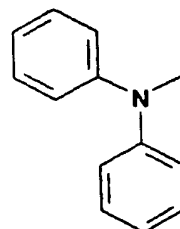
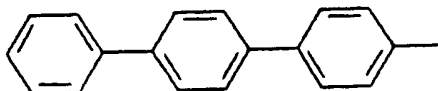
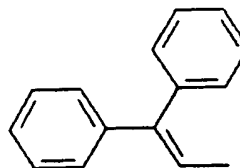
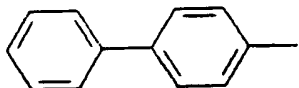
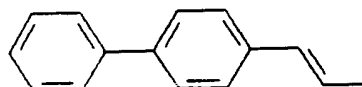
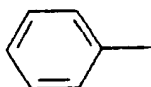
Bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind solche der Formel (IIIa)-(IIIg)  
 IIIa) K = L = M = N und ist aus der Gruppe:



R = Alkyl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> R = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
 IIIb) K = M = H und N = L und ist aus der Gruppe:

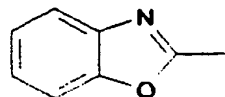
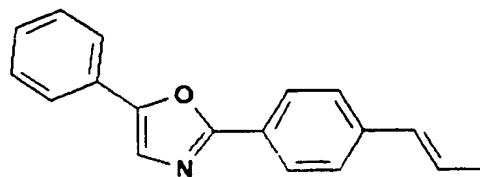
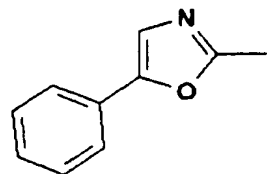
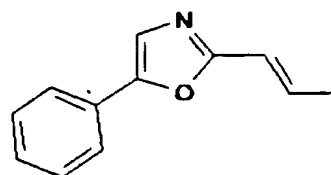
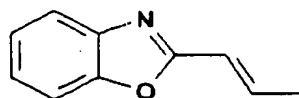
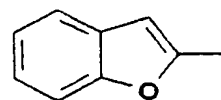
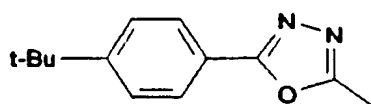


IIIc) K = M und ist aus der Gruppe:

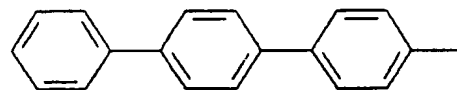
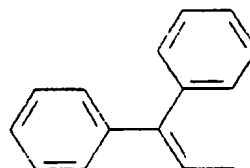
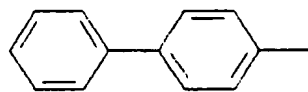
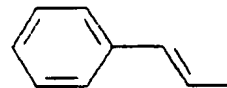
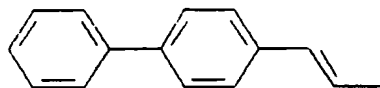
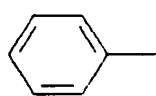


R = Alkyl,  $C_2H_4SO_3^-$  und N = L und ist aus der Gruppe:

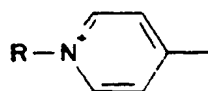
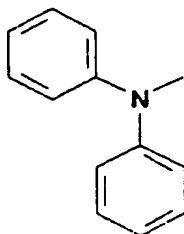




25 III d) K = M und ist aus der Gruppe:

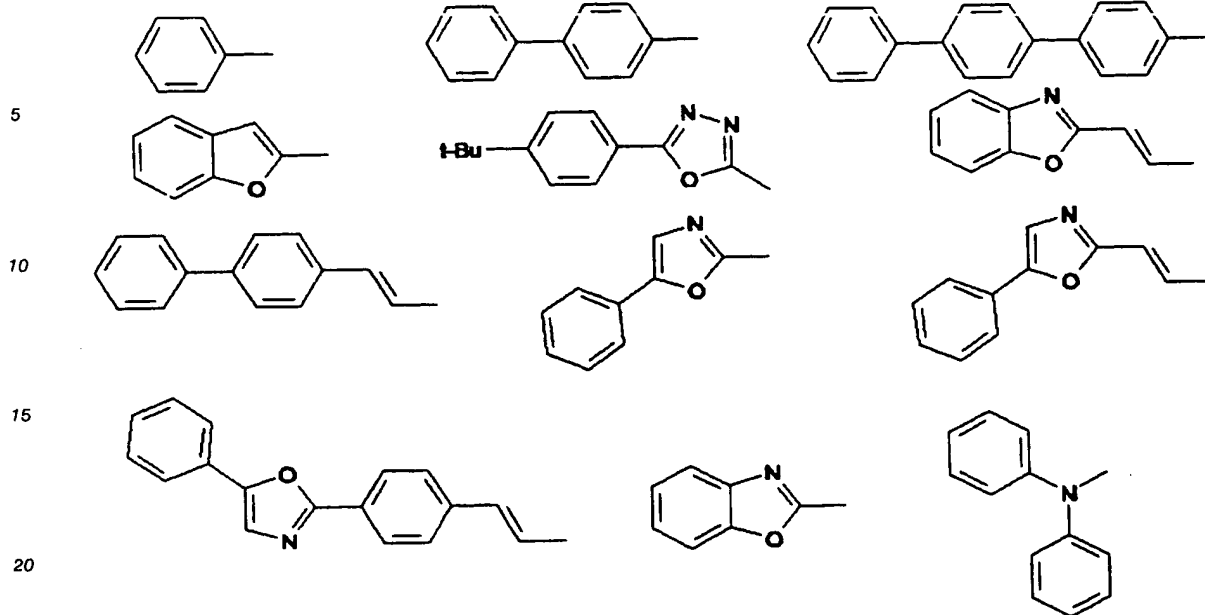


und N = L und ist aus der Gruppe:

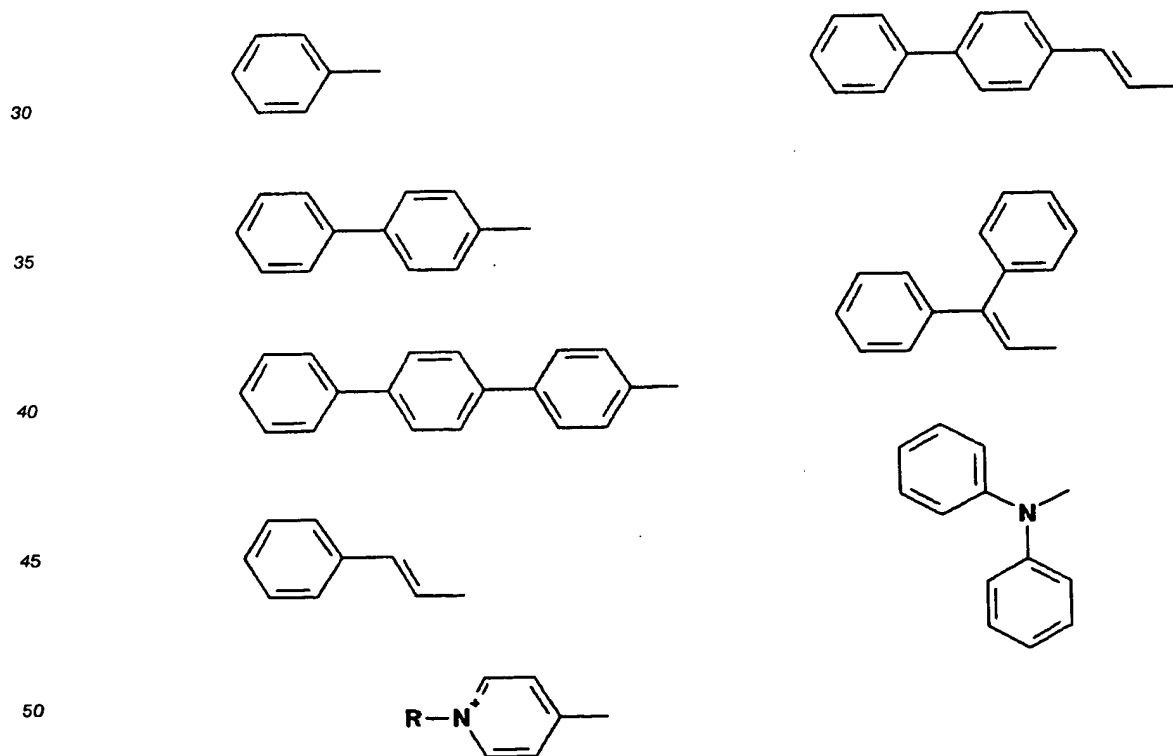


55 R = Alkyl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

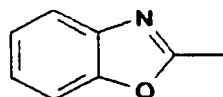
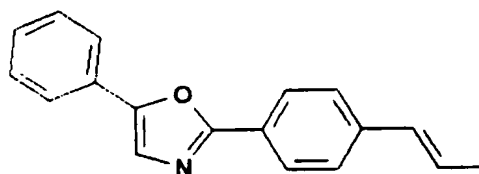
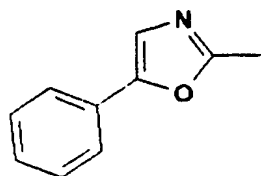
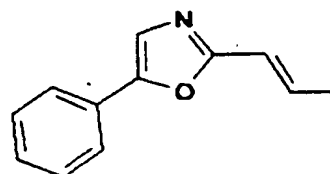
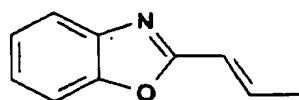
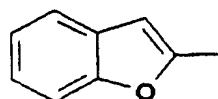
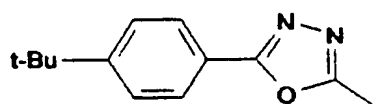
III e) K = L = H und M = N und ist aus der Gruppe:



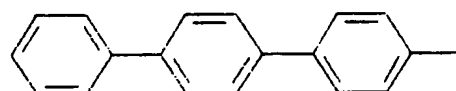
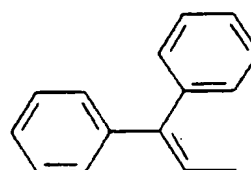
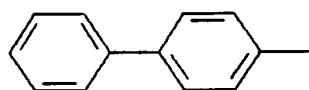
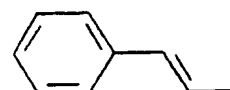
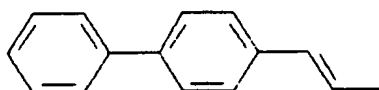
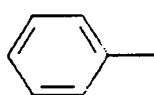
III f) K = L und ist aus der Gruppe:



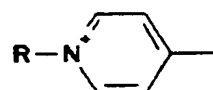
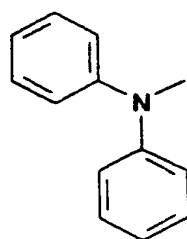
R = Alkyl,  $C_2H_4SO_3^-$  und M = N und ist aus der Gruppe:



IIIg) K = L und ist aus der Gruppe:



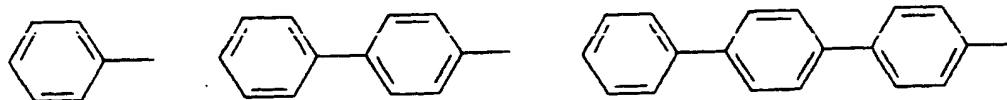
und M = N und ist aus der Gruppe:



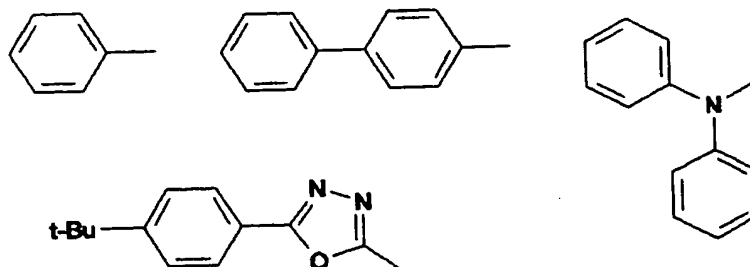
R = Alkyl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind solche der Formeln (IIIaa) bis (IIIdb):

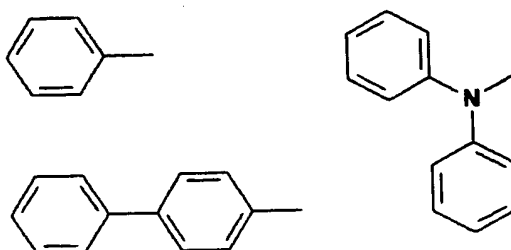
(IIIaa) K = L = M = N und ist aus der Gruppe:



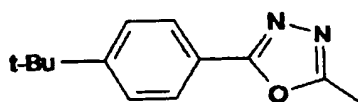
(IIIba) K = M = H und N = L und ist aus der Gruppe:



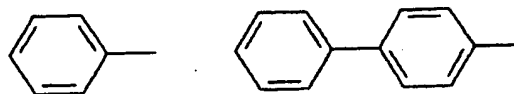
(IIIca) K = M und ist aus der Gruppe:



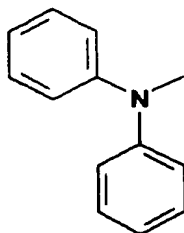
und N = L und ist:



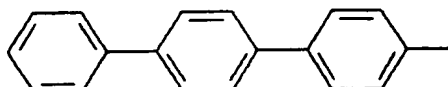
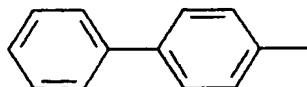
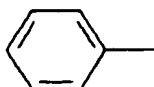
(III da) K = M und ist aus der Gruppe:



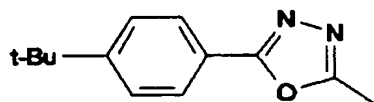
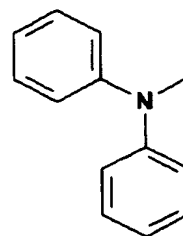
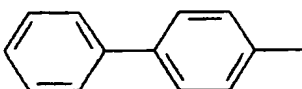
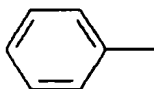
und N = L und ist:



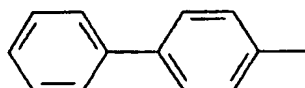
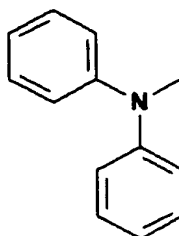
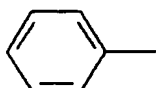
(IIIab) K = L = M = N und ist aus der Gruppe:



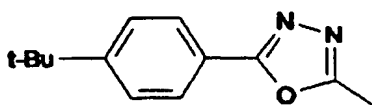
(IIIbb) K = L = H und M = N und ist aus der Gruppe:



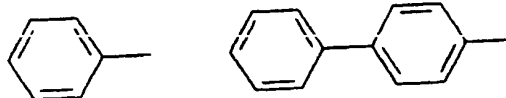
(IIIcb) K = L und ist aus der Gruppe:



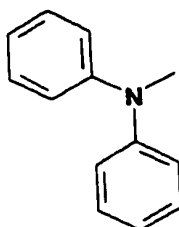
und M = N und ist:



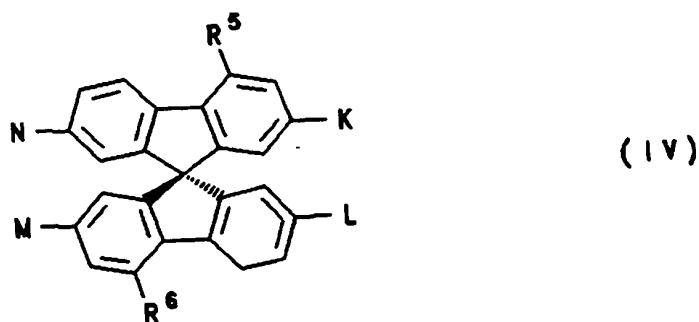
(IIIdb) K = L und ist aus der Gruppe:



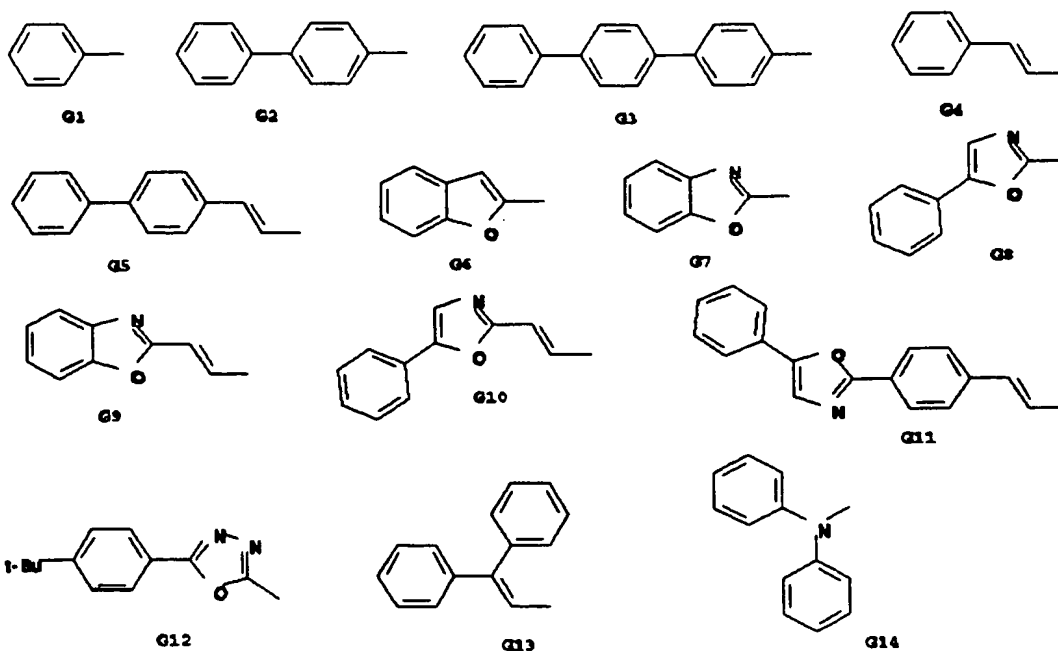
und  $M = N$  und ist:



Ganz besonders bevorzugte Spiroverbindungen sind solche der Formel (IV),



wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:  
 $K, L, M, N, R^5, R^6$  sind gleich oder verschieden eine der Gruppen G1 bis G14:



und

$R^5$ ,  $R^6$  können auch gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-, Alkyloxy- oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -CN oder -NO<sub>2</sub> bedeuten.

Insbesondere bevorzugte Spiroverbindungen der Formel (IV) sind 2,2',4,4',7,7'- Hexakis(biphenyl)-9,9'-spirobifluoren, 2,2',4,4',7,7'- Hexakis(terphenyl)-9,9'-spirobifluoren sowie die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen, bei denen die Abkürzungen G1 bis G14 die in der Formel (IV) angegebenen Bedeutungen haben.

Tabelle 1: Spiroverbindungen der Formel (IV)  
 $R^5 = R^6 = \text{Wasserstoff}$

Verbindung	K	L	M	N
Spiro-1	G1	G1	G3	G3
Spiro-2	G1	G1	G4	G4
Spiro-3	G1	G1	G5	G5
Spiro-4	G1	G1	G6	G6
Spiro-5	G1	G1	G7	G7
Spiro-6	G1	G1	G8	G8
Spiro-7	G1	G1	G9	G9
Spiro-8	G1	G1	G10	G10
Spiro-9	G1	G1	G11	G11
Spiro-10	G1	G1	G12	G12
Spiro-11	G1	G1	G13	G13
Spiro-12	G1	G1	G14	G14
Spiro-13	G2	G2	G2	G2
Spiro-14	G2	G2	G3	G3
Spiro-15	G2	G2	G4	G4



	Spiro-16	G2	G2	G5	G5
	Spiro-17	G2	G2	G6	G6
5	Spiro-18	G2	G2	G7	G7
	Spiro-19	G2	G2	G8	G8
	Spiro-20	G2	G2	G9	G9
10	Spiro-21	G2	G2	G10	G10
	Spiro-22	G2	G2	G11	G11
	Spiro-23	G2	G2	G12	G12
15	Spiro-24	G2	G2	G13	G13
	Spiro-25	G2	G2	G14	G14
20	Spiro-26	G3	G3	G3	G3
	Spiro-27	G3	G3	G4	G4
	Spiro-28	G3	G3	G5	G5
25	Spiro-29	G3	G3	G6	G6
	Spiro-30	G3	G3	G7	G7
	Spiro-31	G3	G3	G8	G8
30	Spiro-32	G3	G3	G9	G9
	Spiro-33	G3	G3	G10	G10
	Spiro-34	G3	G3	G11	G11
35	Spiro-35	G3	G3	G12	G12
	Spiro-36	G3	G3	G13	G13
40	Spiro-37	G3	G3	G14	G14
	Spiro-38	G4	G4	G4	G4
	Spiro-39	G5	G5	G5	G5
45	Spiro-40	G6	G6	G6	G6
	Spiro-41	G7	G7	G7	G7
	Spiro-42	G8	G8	G8	G8
50	Spiro-43	G9	G9	G9	G9

55

	Spiro-44	G10	G10	G10	G10
	Spiro-45	G11	G11	G11	G11
5	Spiro-46	G12	G12	G12	G12
	Spiro-47	G13	G13	G13	G13
	Spiro-48	G14	G14	G14	G14
10	Spiro-49	H	H	G3	G3
	Spiro-50	H	H	G4	G4
	Spiro-51	H	H	G5	G5
15	Spiro-52	H	H	G6	G6
	Spiro-53	H	H	G7	G7
	Spiro-54	H	H	G8	G8
20	Spiro-55	H	H	G9	G9
	Spiro-56	H	H	G10	G10
25	Spiro-57	H	H	G11	G11
	Spiro-58	H	H	G12	G12
	Spiro-59	H	H	G13	G13
30	Spiro-60	H	H	G14	G14
	Spiro-61	G1	G3	G3	G1
	Spiro-62	G1	G4	G4	G1
35	Spiro-63	G1	G5	G5	G1
	Spiro-64	G1	G6	G6	G1
	Spiro-65	G1	G7	G7	G1
40	Spiro-66	G1	G8	G8	G1
	Spiro-67	G1	G9	G9	G1
45	Spiro-68	G1	G10	G10	G1
	Spiro-69	G1	G11	G11	G1
	Spiro-70	G1	G12	G12	G1
50	Spiro-71	G1	G13	G13	G1

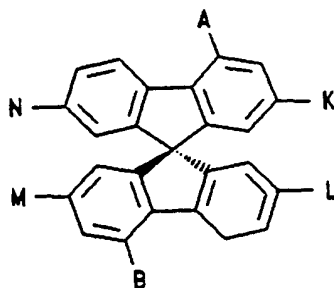
55

	Spiro-72	G1	G14	G14	G1
5	Spiro-73	G2	G4	G4	G2
	Spiro-74	G2	G5	G5	G2
	Spiro-75	G2	G6	G6	G2
10	Spiro-76	G2	G7	G7	G2
	Spiro-77	G2	G8	G8	G2
	Spiro-78	G2	G9	G9	G2
15	Spiro-79	G2	G10	G10	G2
	Spiro-80	G2	G11	G11	G2
	Spiro-81	G2	G12	G12	G2
20	Spiro-82	G2	G13	G13	G2
	Spiro-83	G2	G14	G14	G2
	Spiro-84	G3	G4	G4	G3
25	Spiro-85	G3	G5	G5	G3
	Spiro-86	G3	G6	G6	G3
	Spiro-87	G3	G7	G7	G3
30	Spiro-88	G3	G8	G8	G3
	Spiro-89	G3	G9	G9	G3
35	Spiro-90	G3	G10	G10	G3
	Spiro-91	G3	G11	G11	G3
	Spiro-92	G3	G12	G12	G3
40	Spiro-93	G3	G13	G13	G3
	Spiro-94	G3	G14	G14	G3
	Spiro-95	H	G3	G3	H
45	Spiro-96	H	G4	G4	H
	Spiro-97	H	G5	G5	H
	Spiro-98	H	G6	G6	H
50	Spiro-99	H	G7	G7	H

55

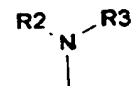
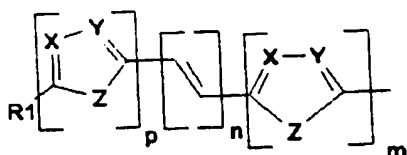
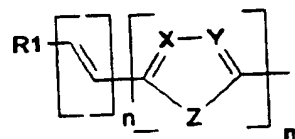
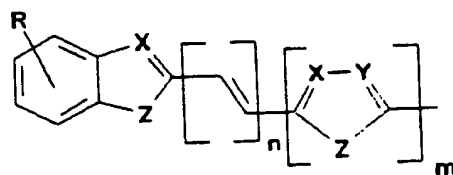
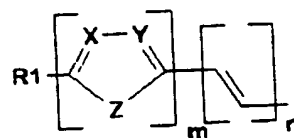
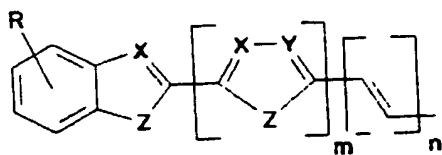
Spiro-100	H	G8	G8	H
Spiro-101	H	G9	G9	H
Spiro-102	H	G10	G10	H
Spiro-103	H	G11	G11	H
Spiro-104	H	G12	G12	H
Spiro-105	H	G13	G13	H
Spiro-106	H	G14	G14	H

Die erfindungsgemäß verwendeten Spiroverbindungen sind teilweise bekannt und teilweise neu.  
Gegenstand der Erfindung sind daher auch Spiroverbindungen der Formel (V),



(V)

wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:  
A, B, K, L, M, N sind gleich oder verschieden



und

A, B können auch gleich oder verschieden eine lineare oder verzweigte Alkyl-, Alkyloxy- oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -CN, -NO<sub>2</sub>, -Ar oder -O-Ar sein;

R ist -H, eine lineare oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -Ar oder -O-Ar;

Ar ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann;

m, n, p sind 0, 1, 2 oder 3;

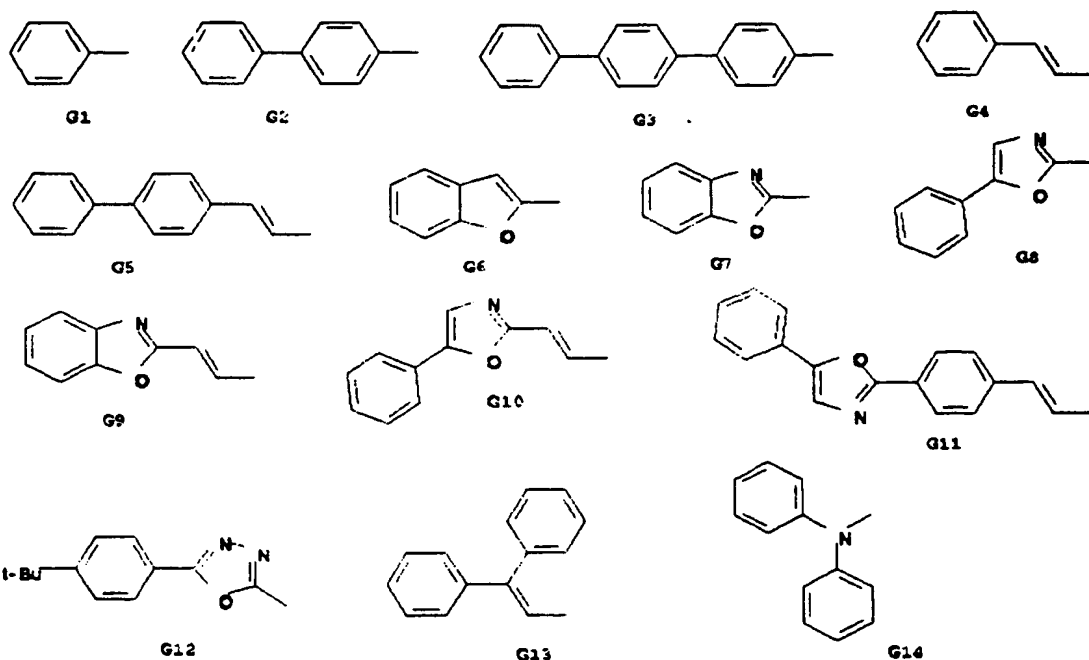
X, Y sind gleich oder verschieden CR, N;

Z ist -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CR<sup>1</sup>R<sup>4</sup>-, -CH=CH-, -CH=N-;

R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> können, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R haben;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden H, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -Ar oder 3-Methylphenyl.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (V) bei denen K, L, M, N und gegebenenfalls A, B aus der folgenden Gruppe G1 bis G14 ausgewählt sind:



Insbesondere bevorzugte Spiroverbindungen der Formel (V) sind 2,2',4,4',7,7'- Hexakis(biphenyl)-9,9'-spirobifluoren, 2,2',4,4',7,7'- Hexakis(terphenyl)-9,9'-spirobifluoren, sowie die in den Tabellen 2 und 5 aufgeführten Verbindungen, wobei die Abkürzungen G1 bis G14 die selben Bedeutungen wie in der Formel (V) haben.

Tabelle 2: Spiroverbindungen der Formel (V)

A = B = G1

	Verbindung	K	L	M	N
5	Spiro-107	G1	G1	G3	G3
	Spiro-108	G1	G1	G4	G4
10	Spiro-109	G1	G1	G5	G5
	Spiro-110	G1	G1	G6	G6
	Spiro-111	G1	G1	G7	G7
15	Spiro-112	G1	G1	G8	G8
	Spiro-113	G1	G1	G9	G9
	Spiro-114	G1	G1	G10	G10
20	Spiro-115	G1	G1	G11	G11
	Spiro-116	G1	G1	G12	G12
25	Spiro-117	G1	G1	G13	G13
	Spiro-118	G1	G1	G14	G14
	Spiro-119	G2	G2	G2	G2
30	Spiro-120	G2	G2	G3	G3
	Spiro-121	G2	G2	G4	G4
	Spiro-122	G2	G2	G5	G5
35	Spiro-123	G2	G2	G6	G6
	Spiro-124	G2	G2	G7	G7
	Spiro-125	G2	G2	G8	G8
40	Spiro-126	G2	G2	G9	G9
	Spiro-127	G2	G2	G10	G10
	Spiro-128	G2	G2	G11	G11
45	Spiro-129	G2	G2	G12	G12
	Spiro-130	G2	G2	G13	G13
50	Spiro-131	G2	G2	G14	G14

	Spiro-132	G3	G3	G3	G3
	Spiro-133	G3	G3	G4	G4
5	Spiro-134	G3	G3	G5	G5
	Spiro-135	G3	G3	G6	G6
	Spiro-136	G3	G3	G7	G7
10	Spiro-137	G3	G3	G8	G8
	Spiro-138	G3	G3	G9	G9
	Spiro-139	G3	G3	G10	G10
15	Spiro-140	G3	G3	G11	G11
	Spiro-141	G3	G3	G12	G12
	Spiro-142	G3	G3	G13	G13
20	Spiro-143	G3	G3	G14	G14
	Spiro-144	G4	G4	G4	G4
	Spiro-145	G5	G5	G5	G5
25	Spiro-146	G6	G6	G6	G6
	Spiro-147	G7	G7	G7	G7
	Spiro-148	G8	G8	G8	G8
30	Spiro-149	G9	G9	G9	G9
	Spiro-150	G10	G10	G10	G10
35	Spiro-151	G11	G11	G11	G11
	Spiro-152	G12	G12	G12	G12
	Spiro-153	G13	G13	G13	G13
40	Spiro-154	G14	G14	G14	G14
	Spiro-155	H	H	G3	G3
	Spiro-156	H	H	G4	G4
45	Spiro-157	H	H	G5	G5
	Spiro-158	H	H	G6	G6
50	Spiro-159	H	H	G7	G7

55

	Spiro-160	H	H	G8	G8
	Spiro-161	H	H	G9	G9
5	Spiro-162	H	H	G10	G10
	Spiro-163	H	H	G11	G11
	Spiro-164	H	H	G12	G12
10	Spiro-165	H	H	G13	G13
	Spiro-166	H	H	G14	G14
	Spiro-167	G1	G3	G3	G1
15	Spiro-168	G1	G4	G4	G1
	Spiro-169	G1	G5	G5	G1
	Spiro-170	G1	G6	G6	G1
20	Spiro-171	G1	G7	G7	G1
	Spiro-172	G1	G8	G8	G1
	Spiro-173	G1	G9	G9	G1
25	Spiro-174	G1	G10	G10	G1
	Spiro-175	G1	G11	G11	G1
	Spiro-176	G1	G12	G12	G1
30	Spiro-177	G1	G13	G13	G1
	Spiro-178	G1	G14	G14	G1
	Spiro-179	G2	G4	G4	G2
35	Spiro-180	G2	G5	G5	G2
	Spiro-181	G2	G6	G6	G2
40	Spiro-182	G2	G7	G7	G2
	Spiro-183	G2	G8	G8	G2
	Spiro-184	G2	G9	G9	G2
45	Spiro-185	G2	G10	G10	G2
	Spiro-186	G2	G11	G11	G2
	Spiro-187	G2	G12	G12	G2
50					

55



	Spiro-188	G2	G13	G13	G2
	Spiro-189	G2	G14	G14	G2
5	Spiro-190	G3	G4	G4	G3
	Spiro-191	G3	G5	G5	G3
10	Spiro-192	G3	G6	G6	G3
	Spiro-193	G3	G7	G7	G3
	Spiro-194	G3	G8	G8	G3
15	Spiro-195	G3	G9	G9	G3
	Spiro-196	G3	G10	G10	G3
20	Spiro-197	G3	G11	G11	G3
	Spiro-198	G3	G12	G12	G3
	Spiro-199	G3	G13	G13	G3
25	Spiro-200	G3	G14	G14	G3
	Spiro-201	H	G3	G3	H
	Spiro-202	H	G4	G4	H
30	Spiro-203	H	G5	G5	H
	Spiro-204	H	G6	G6	H
35	Spiro-205	H	G7	G7	H
	Spiro-206	H	G8	G8	H
	Spiro-207	H	G9	G9	H
40	Spiro-208	H	G10	G10	H
	Spiro-209	H	G11	G11	H
45	Spiro-210	H	G12	G12	H
	Spiro-211	H	G13	G13	H
	Spiro-212	H	G14	G14	H

50

55

Tabelle 3: Spiroverbindungen der Formel (V)

$$A = B = G2$$

	Verbindung	K	L	M	N
5	Spiro-213	G1	G1	G3	G3
	Spiro-214	G1	G1	G4	G4
10	Spiro-215	G1	G1	G5	G5
	Spiro-216	G1	G1	G6	G6
	Spiro-217	G1	G1	G7	G7
15	Spiro-218	G1	G1	G8	G8
	Spiro-219	G1	G1	G9	G9
	Spiro-220	G1	G1	G10	G10
20	Spiro-221	G1	G1	G11	G11
	Spiro-222	G1	G1	G12	G12
	Spiro-223	G1	G1	G13	G13
25	Spiro-224	G1	G1	G14	G14
	Spiro-225	G2	G2	G2	G2
30	Spiro-226	G2	G2	G3	G3
	Spiro-227	G2	G2	G4	G4
	Spiro-228	G2	G2	G5	G5
35	Spiro-229	G2	G2	G6	G6
	Spiro-230	G2	G2	G7	G7
	Spiro-231	G2	G2	G8	G8
40	Spiro-232	G2	G2	G9	G9
	Spiro-233	G2	G2	G10	G10
	Spiro-234	G2	G2	G11	G11
45	Spiro-235	G2	G2	G12	G12
	Spiro-236	G2	G2	G13	G13
50	Spiro-237	G2	G2	G14	G14

55

	Spiro-238	G3	G3	G3	G3
	Spiro-239	G3	G3	G4	G4
5	Spiro-240	G3	G3	G5	G5
	Spiro-241	G3	G3	G6	G6
	Spiro-242	G3	G3	G7	G7
10	Spiro-243	G3	G3	G8	G8
	Spiro-244	G3	G3	G9	G9
	Spiro-245	G3	G3	G10	G10
15	Spiro-246	G3	G3	G11	G11
	Spiro-247	G3	G3	G12	G12
	Spiro-248	G3	G3	G13	G13
20	Spiro-249	G3	G3	G14	G14
	Spiro-250	G4	G4	G4	G4
	Spiro-251	G5	G5	G5	G5
25	Spiro-252	G6	G6	G6	G6
	Spiro-253	G7	G7	G7	G7
	Spiro-254	G8	G8	G8	G8
30	Spiro-255	G9	G9	G9	G9
	Spiro-256	G10	G10	G10	G10
35	Spiro-257	G11	G11	G11	G11
	Spiro-258	G12	G12	G12	G12
	Spiro-259	G13	G13	G13	G13
40	Spiro-260	G14	G14	G14	G14
	Spiro-261	H	H	G3	G3
	Spiro-262	H	H	G4	G4
45	Spiro-263	H	H	G5	G5
	Spiro-264	H	H	G6	G6
50	Spiro-265	H	H	G7	G7

55

	Spiro-266	H	H	G8	G8
	Spiro-267	H	H	G9	G9
5	Spiro-268	H	H	G10	G10
	Spiro-269	H	H	G11	G11
	Spiro-270	H	H	G12	G12
10	Spiro-271	H	H	G13	G13
	Spiro-272	H	H	G14	G14
	Spiro-273	G1	G3	G3	G1
15	Spiro-274	G1	G4	G4	G1
	Spiro-275	G1	G5	G5	G1
20	Spiro-276	G1	G6	G6	G1
	Spiro-277	G1	G7	G7	G1
	Spiro-278	G1	G8	G8	G1
25	Spiro-279	G1	G9	G9	G1
	Spiro-280	G1	G10	G10	G1
	Spiro-281	G1	G11	G11	G1
30	Spiro-282	G1	G12	G12	G1
	Spiro-283	G1	G13	G13	G1
	Spiro-284	G1	G14	G14	G1
35	Spiro-285	G2	G4	G4	G2
	Spiro-286	G2	G5	G5	G2
40	Spiro-287	G2	G6	G6	G2
	Spiro-288	G2	G7	G7	G2
	Spiro-289	G2	G8	G8	G2
45	Spiro-290	G2	G9	G9	G2
	Spiro-291	G2	G10	G10	G2
	Spiro-292	G2	G11	G11	G2
50	Spiro-293	G2	G12	G12	G2

55

	Spiro-294	G2	G13	G13	G2
5	Spiro-295	G2	G14	G14	G2
	Spiro-296	G3	G4	G4	G3
	Spiro-297	G3	G5	G5	G3
10	Spiro-298	G3	G6	G6	G3
	Spiro-299	G3	G7	G7	G3
	Spiro-300	G3	G8	G8	G3
15	Spiro-301	G3	G9	G9	G3
	Spiro-302	G3	G10	G10	G3
20	Spiro-303	G3	G11	G11	G3
	Spiro-304	G3	G12	G12	G3
	Spiro-305	G3	G13	G13	G3
25	Spiro-306	G3	G14	G14	G3
	Spiro-307	H	G3	G3	H
30	Spiro-308	H	G4	G4	H
	Spiro-309	H	G5	G5	H
	Spiro-310	H	G6	G6	H
35	Spiro-311	H	G7	G7	H
	Spiro-312	H	G8	G8	H
	Spiro-313	H	G9	G9	H
40	Spiro-314	H	G10	G10	H
	Spiro-315	H	G11	G11	H
45	Spiro-316	H	G12	G12	H
	Spiro-317	H	G13	G13	H
50	Spiro-318	H	G14	G14	H

55

Tabelle 4: Spiroverbindungen der Formel (V)

A = B = G3

	Verbindung	K	L	M	N
5	Spiro-319	G1	G1	G3	G3
	Spiro-320	G1	G1	G4	G4
10	Spiro-321	G1	G1	G5	G5
	Spiro-322	G1	G1	G6	G6
	Spiro-323	G1	G1	G7	G7
15	Spiro-324	G1	G1	G8	G8
	Spiro-325	G1	G1	G9	G9
	Spiro-326	G1	G1	G10	G10
20	Spiro-327	G1	G1	G11	G11
	Spiro-328	G1	G1	G12	G12
25	Spiro-329	G1	G1	G13	G13
	Spiro-330	G1	G1	G14	G14
	Spiro-331	G2	G2	G2	G2
30	Spiro-332	G2	G2	G3	G3
	Spiro-333	G2	G2	G4	G4
	Spiro-334	G2	G2	G5	G5
35	Spiro-335	G2	G2	G6	G6
	Spiro-336	G2	G2	G7	G7
	Spiro-337	G2	G2	G8	G8
40	Spiro-338	G2	G2	G9	G9
	Spiro-339	G2	G2	G10	G10
45	Spiro-340	G2	G2	G11	G11
	Spiro-341	G2	G2	G12	G12
	Spiro-342	G2	G2	G13	G13
50	Spiro-343	G2	G2	G14	G14

55

	Spiro-344	G3	G3	G3	G3
5	Spiro-345	G3	G3	G4	G4
	Spiro-346	G3	G3	G5	G5
	Spiro-347	G3	G3	G6	G6
10	Spiro-348	G3	G3	G7	G7
	Spiro-349	G3	G3	G8	G8
	Spiro-350	G3	G3	G9	G9
15	Spiro-351	G3	G3	G10	G10
	Spiro-352	G3	G3	G11	G11
	Spiro-353	G3	G3	G12	G12
20	Spiro-354	G3	G3	G13	G13
	Spiro-355	G3	G3	G14	G14
	Spiro-356	G4	G4	G4	G4
25	Spiro-357	G5	G5	G5	G5
	Spiro-358	G6	G6	G6	G6
	Spiro-359	G7	G7	G7	G7
30	Spiro-360	G8	G8	G8	G8
	Spiro-361	G9	G9	G9	G9
35	Spiro-362	G10	G10	G10	G10
	Spiro-363	G11	G11	G11	G11
	Spiro-364	G12	G12	G12	G12
40	Spiro-365	G13	G13	G13	G13
	Spiro-366	G14	G14	G14	G14
	Spiro-367	H	H	G3	G3
45	Spiro-368	H	H	G4	G4
	Spiro-369	H	H	G5	G5
	Spiro-370	H	H	G6	G6
50	Spiro-371	H	H	G7	G7

55

	Spiro-372	H	H	G8	G8
	Spiro-373	H	H	G9	G9
5	Spiro-374	H	H	G10	G10
	Spiro-375	H	H	G11	G11
10	Spiro-376	H	H	G12	G12
	Spiro-377	H	H	G13	G13
	Spiro-378	H	H	G14	G14
15	Spiro-379	G1	G3	G3	G1
	Spiro-380	G1	G4	G4	G1
	Spiro-381	G1	G5	G5	G1
20	Spiro-382	G1	G6	G6	G1
	Spiro-383	G1	G7	G7	G1
	Spiro-384	G1	G8	G8	G1
25	Spiro-385	G1	G9	G9	G1
	Spiro-386	G1	G10	G10	G1
	Spiro-387	G1	G11	G11	G1
30	Spiro-388	G1	G12	G12	G1
	Spiro-389	G1	G13	G13	G1
	Spiro-390	G1	G14	G14	G1
35	Spiro-391	G2	G4	G4	G2
	Spiro-392	G2	G5	G5	G2
40	Spiro-393	G2	G6	G6	G2
	Spiro-394	G2	G7	G7	G2
	Spiro-395	G2	G8	G8	G2
45	Spiro-396	G2	G9	G9	G2
	Spiro-397	G2	G10	G10	G2
	Spiro-398	G2	G11	G11	G2
50	Spiro-399	G2	G12	G12	G2

55



	Spiro-400	G2	G13	G13	G2
	Spiro-401	G2	G14	G14	G2
5	Spiro-402	G3	G4	G4	G3
	Spiro-403	G3	G5	G5	G3
10	Spiro-404	G3	G6	G6	G3
	Spiro-405	G3	G7	G7	G3
	Spiro-406	G3	G8	G8	G3
15	Spiro-407	G3	G9	G9	G3
	Spiro-408	G3	G10	G10	G3
20	Spiro-409	G3	G11	G11	G3
	Spiro-410	G3	G12	G12	G3
	Spiro-411	G3	G13	G13	G3
25	Spiro-412	G3	G14	G14	G3
	Spiro-413	H	G3	G3	H
	Spiro-414	H	G4	G4	H
30	Spiro-415	H	G5	G5	H
	Spiro-416	H	G6	G6	H
35	Spiro-417	H	G7	G7	H
	Spiro-418	H	G8	G8	H
	Spiro-419	H	G9	G9	H
40	Spiro-420	H	G10	G10	H
	Spiro-421	H	G11	G11	H
45	Spiro-422	H	G12	G12	H
	Spiro-423	H	G13	G13	H
	Spiro-424	H	G14	G14	H

50

55

Tabelle 5: Spiroverbindungen der Formel (V)

A = B = G12

	Verbindung	K	L	M	N
5	Spiro-425	G1	G1	G3	G3
	Spiro-426	G1	G1	G4	G4
10	Spiro-427	G1	G1	G5	G5
	Spiro-428	G1	G1	G6	G6
	Spiro-429	G1	G1	G7	G7
15	Spiro-430	G1	G1	G8	G8
	Spiro-431	G1	G1	G9	G9
	Spiro-432	G1	G1	G10	G10
20	Spiro-433	G1	G1	G11	G11
	Spiro-434	G1	G1	G12	G12
25	Spiro-435	G1	G1	G13	G13
	Spiro-436	G1	G1	G14	G14
	Spiro-437	G2	G2	G2	G2
30	Spiro-438	G2	G2	G3	G3
	Spiro-439	G2	G2	G4	G4
	Spiro-440	G2	G2	G5	G5
35	Spiro-441	G2	G2	G6	G6
	Spiro-442	G2	G2	G7	G7
	Spiro-443	G2	G2	G8	G8
40	Spiro-444	G2	G2	G9	G9
	Spiro-445	G2	G2	G10	G10
45	Spiro-446	G2	G2	G11	G11
	Spiro-447	G2	G2	G12	G12
	Spiro-448	G2	G2	G13	G13
50	Spiro-449	G2	G2	G14	G14

55

	Spiro-450	G3	G3	G3	G3
	Spiro-451	G3	G3	G4	G4
5	Spiro-452	G3	G3	G5	G5
	Spiro-453	G3	G3	G6	G6
10	Spiro-454	G3	G3	G7	G7
	Spiro-455	G3	G3	G8	G8
	Spiro-456	G3	G3	G9	G9
15	Spiro-457	G3	G3	G10	G10
	Spiro-458	G3	G3	G11	G11
	Spiro-459	G3	G3	G12	G12
20	Spiro-460	G3	G3	G13	G13
	Spiro-461	G3	G3	G14	G14
	Spiro-462	G4	G4	G4	G4
25	Spiro-463	G5	G5	G5	G5
	Spiro-464	G6	G6	G6	G6
	Spiro-465	G7	G7	G7	G7
30	Spiro-466	G8	G8	G8	G8
	Spiro-467	G9	G9	G9	G9
35	Spiro-468	G10	G10	G10	G10
	Spiro-469	G11	G11	G11	G11
	Spiro-470	G12	G12	G12	G12
40	Spiro-471	G13	G13	G13	G13
	Spiro-472	G14	G14	G14	G14
	Spiro-473	H	H	G3	G3
45	Spiro-474	H	H	G4	G4
	Spiro-475	H	H	G5	G5
	Spiro-476	H	H	G6	G6
50	Spiro-477	H	H	G7	G7

55

	Spiro-478	H	H	G8	G8
5	Spiro-479	H	H	G9	G9
	Spiro-480	H	H	G10	G10
	Spiro-481	H	H	G11	G11
10	Spiro-482	H	H	G12	G12
	Spiro-483	H	H	G13	G13
	Spiro-484	H	H	G14	G14
15	Spiro-485	G1	G3	G3	G1
	Spiro-486	G1	G4	G4	G1
	Spiro-487	G1	G5	G5	G1
20	Spiro-488	G1	G6	G6	G1
	Spiro-489	G1	G7	G7	G1
	Spiro-490	G1	G8	G8	G1
25	Spiro-491	G1	G9	G9	G1
	Spiro-492	G1	G10	G10	G1
30	Spiro-493	G1	G11	G11	G1
	Spiro-494	G1	G12	G12	G1
	Spiro-495	G1	G13	G13	G1
35	Spiro-496	G1	G14	G14	G1
	Spiro-497	G2	G4	G4	G2
	Spiro-498	G2	G5	G5	G2
40	Spiro-499	G2	G6	G6	G2
	Spiro-500	G2	G7	G7	G2
	Spiro-501	G2	G8	G8	G2
45	Spiro-502	G2	G9	G9	G2
	Spiro-503	G2	G10	G10	G2
	Spiro-504	G2	G11	G11	G2
50	Spiro-505	G2	G12	G12	G2

55

	Spiro-506	G2	G13	G13	G2
	Spiro-507	G2	G14	G14	G2
5	Spiro-508	G3	G4	G4	G3
	Spiro-509	G3	G5	G5	G3
10	Spiro-510	G3	G6	G6	G3
	Spiro-511	G3	G7	G7	G3
	Spiro-512	G3	G8	G8	G3
15	Spiro-513	G3	G9	G9	G3
	Spiro-514	G3	G10	G10	G3
	Spiro-515	G3	G11	G11	G3
20	Spiro-516	G3	G12	G12	G3
	Spiro-517	G3	G13	G13	G3
25	Spiro-518	G3	G14	G14	G3
	Spiro-519	H	G3	G3	H
	Spiro-520	H	G4	G4	H
30	Spiro-521	H	G5	G5	H
	Spiro-522	H	G6	G6	H
35	Spiro-523	H	G7	G7	H
	Spiro-524	H	G8	G8	H
	Spiro-525	H	G9	G9	H
40	Spiro-526	H	G10	G10	H
	Spiro-527	H	G11	G11	H
	Spiro-528	H	G12	G12	H
45	Spiro-529	H	G13	G13	H
	Spiro-530	H	G14	G14	H

50

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Spiroverbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart und in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber) beschrieben werden.

55

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

Verbindungen der Formel (III) werden beispielsweise ausgehend vom 9,9'-Spirobifluoren erhalten, dessen Synthese z.B. von R. G. Clarkson, M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 2881, beschrieben ist.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIIa) kann beispielsweise ausgehend von einer Tetrahalogenierung in den Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobifluorens und anschließender Substitutionsreaktion erfolgen (siehe z.B. US 5,026,894) oder über eine Tetraacetylierung der Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobifluorens mit anschließender C-C-Verknüpfung nach Umwandlung der Acetylgruppen in Aldehydgruppen oder Heterocyclenaufbau nach Umwandlung der Acetylgruppen in Carbonsäuregruppen erfolgen.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIIb) kann beispielsweise analog zu denen der Formel IIIa erfolgen, wobei die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung so gewählt werden, daß die Positionen 2,2' bzw. 7,7' funktionalisiert werden (siehe z.B. J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 72 (1959) 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 94 (1978) 306 und G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1202).

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIIc) kann beispielsweise über eine Dibromierung in 2,2'-Stellung und anschließender Diacetylierung in 7,7'-Stellung des 9,9'-Spirobifluorens und anschließende Umsetzung analog zu der der Verbindungen IIIa erfolgen.

Verbindungen der Formeln (IIIe)-(IIIg) sind beispielsweise durch Wahl geeignet substituierter Ausgangsverbindungen beim Aufbau des Spirobifluorens herstellbar, z.B. kann 2,7-Dibromspirobifluoren aus 2,7-Dibromfluoren und 2,7-Dicarbethoxy-9,9-spirobifluoren durch Einsatz von 2,7-Dicarbethoxyfluoren aufgebaut werden. Die freien 2,7'-Positionen des Spirobifluorens können dann unabhängig weiter substituiert werden.

Für die Synthese der Gruppen K, L, M, N, sei beispielsweise verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Phenyl-Gruppen;

DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen;

DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen;

DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; N. Miyaura, T. Yanagi und A. Suzuki in Synthetic Communications 11 (1981) 513 bis 519,

DE-A-3 930 663, M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 28 (1987), 5093; G. W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans II (1989) 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, Mol. Cryst. Liq. Cryst.

204 (1991) 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten;

Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

Erfindungsgemäß finden die beschriebenen Spiroverbindungen der Formeln (I), (II) und (III) als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung, d.h., sie dienen als aktive Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung. Als aktive Schicht im Sinne der Erfindung gelten Elektrolumineszenzmaterialien, die befähigt sind bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht), sowie Materialien, welche die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessern (Ladungsinjektionsschichten und Ladungstransportschichten).

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzmaterialien zeichnen sich unter anderem auch durch eine außergewöhnliche Temperaturstabilität im Vergleich zu bekannten organischen Elektrolumineszenzmaterialien aus. Dies zeigt sich z.B. darin, daß das Emissionsmaximum der Verbindungen nach thermischer Belastung nur wenig, in anderen Fällen überhaupt nicht abnimmt und daß bei vielen Verbindungen sogar eine Zunahme des Emissionsmaximums nach thermischer Belastung festgestellt wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein organisches Elektrolumineszenzmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß sich sein Emissionsmaximum im Bereich von 400 bis 750 nm, gemessen bei Raumtemperatur, um nicht mehr als 15 %, relativ zum Ausgangszustand, vermindert, nachdem das Material, aufgetragen in einer Dicke von nicht mehr als 1 µm auf einem Quarzsubstrat, in einer inerten Atmosphäre bei einem Druck von nicht mehr als 1 mbar für 30 min auf 250 °C erhitzt wurde.

Vorzugsweise beträgt die Verminderung des Emissionsmaximums nicht mehr als 10 %, besonders bevorzugt 5 %, relativ zum Ausgangszustand vor der thermischen Behandlung.

Ganz besonders bevorzugt sind Elektrolumineszenzmaterialien die keine Verminderung des Emissionsmaximums unter den oben angegebenen Bedingungen zeigen.

Insbesondere bevorzugt sind solche organische Elektrolumineszenzmaterialien, die unter den angegebenen Bedingungen eine Zunahme des Emissionsmaximums zeigen.

Unter inerten Atmosphäre wird vorzugsweise eine Stickstoff- oder Argonatmosphäre verstanden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I), (II) und/oder (III) enthalten. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder ein Ladungsinjektionsschicht sein.

Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben.

Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist. Zusätzlich kann zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine Elektroneninjektions und/oder Elektronentransportschicht eingebracht sein und/oder zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine Lochinjektions und/oder Lochtransportschicht eingebracht sein. Als Kathode kann z.B. Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können z.B. Au oder ITO (Indiumoxid/Zinnoxid auf einem transparentem Substrat, z.B. aus Glas oder einem transparenten Polymer) dienen.

Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt, dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjektionsschicht /Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert.

Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren. Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendete Verbindung variiert werden.

Elektrolumineszenzvorrichtungen finden Anwendung z.B. als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen.

## Beispiele

### A. Ausgangsverbindungen

#### a) Synthese von 9,9'-Spirobifluoren

6,3 g Magnesiumspäne und 50 mg Anthracen werden in 120 ml trockenem Diethylether in einem 1 l Dreihalskoben mit Rückflußkühler unter Argon vorgelegt und das Magnesium 15 min mit Ultraschall aktiviert.

62 g 2-Brombiphenyl werden in 60 ml trockenem Diethylether gelöst. Etwa 10 ml dieser Lösung werden dem vorgelegten Magnesium zugegeben, um die Grignard-Reaktion zu starten.

Nach dem Anspringen der Reaktion wird unter weiterer Ultraschallung die 2-Brombiphenyl-Lösung so zugetropft, daß die Lösung gelinde am Rückfluß siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung eine weitere Stunde am Rückfluß unter Ultraschall gekocht.

48,8 g 9-Fluorenol werden in 400 ml trockenem Diethylether gelöst und unter weiterer Ultraschallung der Grignard-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere 2 h gekocht. Der nach Abkühlung der Reaktionsmischung ausgefallene gelbe Magnesiumkomplex des 9-(2-Biphenyl)-9-fluorenols wird abgesaugt und mit wenig Ether gewaschen. Der Magnesiumkomplex wird in 800 ml Eiswasser hydrolysiert, welches 40 g Ammoniumchlorid enthält. Nach 60 min Rühren wird das gebildete 9-(2-Biphenyl)-9-fluorenol abgesaugt, mit Wasser gewaschen und trocken gesaugt.

Das getrocknete 9-(2-Biphenyl)-9-fluorenol wird dann in 500 ml Eisessig in der Hitze gelöst. Zu dieser Lösung werden 0,5 ml konz. Salzsäure gegeben. Man läßt die Lösung einige Minuten kochen und fällt das gebildete 9,9'-Spirobifluoren aus der heißen Lösung mit Wasser (Wasserzugabe bis Trübung einsetzt). Nach Abkühlung wird das Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Produkt wird zur weiteren Reinigung aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 66 g (80 %, bez. auf 2-Brombiphenyl) 9,9'-Spirobifluoren als farblose Kristalle Smp. 198 °C.

#### b) 2,2'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren

(F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Patterson, J. Soc. Dyers & Colourists 94 (1978) 306)

3,26 g (10,3 mmol) 9,9'-Spirobifluoren werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und mit 5 mg FeCl<sub>3</sub> - (wasserfrei) als Katalysator versetzt. Der Reaktionskolben wird vor Lichtzutritt geschützt. 1,12 ml (21,8 mmol) Brom in 5 ml Methylenchlorid werden innerhalb von 30 min unter Rühren zugetropft. Nach 24 h wird die resultierende braune Lösung mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, um überschüssiges Brom zu entfernen. Die organische Phase wird nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am

Rotationsverdampfer eingeeengt. Der weiße Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, man erhält 3,45 g (70 %) der Dibromverbindung als farblose Kristalle, Smp. 240 °C.

c) 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren

Zu einer Lösung von 3,16 g (10,0 mmol) 9,9'-Spirobifluoren in 30 ml Methylenchlorid werden 80 mg (0,5 mmol) wasserfreies FeCl<sub>3</sub> gegeben und 2,1 ml (41 mmol) Brom in 5 ml Methylenchlorid über 10 min hinweg zugetropft. Die Lösung wird 6 h am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fällt das Produkt aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Methylenchlorid gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 6,0 g

(95 %) der Tetrabromverbindung als weißen Feststoff.

d) 2-Bromo-9,9'-spirobifluoren und 2,2',7-Tribrom-9,9'-spirobifluoren sind bei veränderter Stöchiometrie auf analoge Weise herstellbar.

e) 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure

aus 2,2'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren über 2,2'-Dicyano-9,9'-spirobifluoren

1,19 g 2,2'-Dibromo-9,9'-spirobifluoren und 0,54 g CuCN werden in 5 ml DMF 6 h zum Rückfluß erhitzt. Die erhaltene braune Mischung wird in eine Mischung aus 3 g FeCl<sub>3</sub> (hydrat.) und 1,5 ml konz. Salzsäure in 20 ml Wasser gegossen. Die Mischung wird 30 min bei 60 bis 70 °C gehalten, um den Cu-Komplex zu zerstören. Die heiße wäßrige Lösung wird zweimal mit Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden dann mit verdünnter Salzsäure, Wasser und 10 %iger wäßriger NaOH gewaschen. Die organische Phase wird filtriert und eingeeengt. Der erhaltene gelbe Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 0,72 g (80 %) 2,2'-Dicyano-9,9'-spirobifluoren als schwach gelbliche Kristalle (Schmelzbereich 215 bis 245 °C).

3 g 2,2'-Dicyano-9,9'-spirobifluoren werden mit 25 ml 30 %iger wäßriger NaOH und 30 ml Ethanol für 6 h unter Rückfluß erhitzt. Das Dinatriumsalz der Spirobifluorendicarbonsäure fällt als gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und in 25 %iger wäßriger HCl erhitzt wird, um die freie Säure zu gewinnen. Die Spirobifluorendicarbonsäure wird aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 2,2 g (66,6 %) weiße Kristalle (Smp. 376 °C, IR-Bande 1685 cm<sup>-1</sup> C=O).

9,9'-Spirobifluoren-2,2',7,7'-tetracarbonsäure ist aus 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren in analoger Weise darstellbar.

f) 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure

aus 9,9'-Spirobifluoren über 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1202; V. Prelog, D. Bedekovic, Helv. Chim. Acta 62 (1979) 2285) Eine Lösung von 3,17 g 9,9'-Spirobifluoren in 30 ml abs. Schwefelkohlenstoff wird nach Zugabe von 9,0 g feingepulvertem, wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> während 10 min tropfenweise unter Rühren mit 1,58 g Acetylchlorid in 5 ml abs. Schwefelkohlenstoff versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampfte Mischung wird bei 0 °C mit 100 g Eis und 50 ml 2n Salzsäure versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Rohprodukt chromatographisch mit Benzol/Essigester (10:1) an Kieselgel getrennt.

Man erhält 3,62 g (89 %) 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (umkristallisiert aus Chloroform/Essigester, Smp. 255 bis 257 °C) und 204 mg 2-Acetyl-9,9'-spirobifluoren (umkrist. aus Chloroform/Benzol, Smp. 225 °C).

[Daneben kann bei der Chromatographie auch 2,2',7-Triacetyl-9,9'-spirobifluoren (Smp. 258 bis 260 °C) und 2,2',7,7'-Tetraacetyl-9,9'-spirobifluoren (Smp. > 300 °C) isoliert werden, umkristallisiert aus Essigester/Hexan].

2,2',7-Triacetyl- und 2,2',7,7'-Tetraacetyl-9,9'-spirobifluoren können bei veränderter Stöchiometrie als Hauptprodukt erhalten werden.

Zu einer Lösung von 6,0 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser werden bei 0 °C unter Rühren zuerst 7,2 g Brom und dann eine Lösung von 3,0 g 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren in wenig Dioxan zugetropft. Nach weiterem 1 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die klare gelbe Lösung mit 1 g Natriumhydrogensulfit, gelöst in 20 ml Wasser, versetzt.

Nach Ansäuern mit konz. Salzsäure wird das ausgefallene farblose Produkt abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Ethanol liefert 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure als wasserklare Prismen (Smp 352 °C).

9,9'-Spirobifluoren-2-carbonsäure, 9,9'-Spirobifluoren-2,2',7-tricarbonsäure und 9,9'-Spirobifluoren-2,2',7,7'-tetracarbonsäure sind in analoger Weise darstellbar.

g) 2,2'-Bis(brommethyl)-9,9'-spirobifluoren

aus 2,2'-Dicarboxy-9,9'-spirobifluoren über 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dimethanol

(V. Prelog, D. Bedekovic, Helv. Chim. Acta 62 (1979) 2285)

Bei Raumtemperatur wurden 10 g einer 70 gew.-%igen Lösung von Natrium-dihydro-bis(2-methoxyet-



hoxy)-aluminat (Fluka) in Benzol langsam zu einer Suspension von 2,0 g 2,2'-Dicarboxy-9,9'-spirobifluoren (freie Carbonsäure) in 20 ml Benzol zugetropft. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß, wobei sich die Carbonsäure auflöst, wird das überschüssige Reduktionsmittel bei 10 °C mit Wasser zersetzt, das Gemisch mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttet.

Die mit Wasser gewaschene und über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase wird eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Man erhält 1,57 g 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dimethanol (Smp. 254 bis 255 °C).

Zu einer Lösung von 13,5 g 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dimethanol in 400 ml Benzol werden 91,5 g einer 33 %igen wäßrigen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zugetropft und das Gemisch 7 h unter Rückfluß gekocht. Danach wird mit 200 ml Wasser versetzt und die mit Wasser gewaschene und über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase eingedampft. Die Chromatographie an Kieselgel mit Benzol liefert 11,7 g 2,2'-Bis(brommethyl)-9,9'-spirobifluoren als farblose Plättchen (Smp. 175 bis 177 °C).

h) Eine Lösung von 380 mg 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dimethanol in 15 ml Toluol wird mit 5 g Chrom(VI)-oxid auf Graphit (Seloxcette, Alpha Inorganics) versetzt und 48 h unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Dann wird durch eine Glasfilternutsche abgenutscht und das Filtrat eingedampft. Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform und Kristallisation aus Methylenchlorid/Ether liefert 152 mg 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbaldehyd (Smp. > 300 °C) und 204 mg 2'-Hydroxymethyl-9,9'-spirobifluoren-2-carbaldehyd (Smp. 262 bis 263 °C).

i) 2,2'-Diamino-9,9'-spirobifluoren

Eine Mischung aus 150 ml konz. wäßriger HNO<sub>3</sub> und 150 ml Eisessig werden zu einer kochenden Lösung von 15,1 g 9,9'-Spirobifluoren in 500 ml Eisessig über einen Zeitraum von 30 min zugetropft anschließend wird die Lösung 75 min weiter refluxiert. Nach Abkühlung und Stehenlassen der Lösung für 1 h wird das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und damit das Produkt ausgefällt. Nach dem Absaugen erhält man 18,5 g gelbe Kristalle (Smp. 220 bis 224 °C) von 2,2'-Dinitro-9,9'-Spirobifluoren. Umkristallisation aus 250 ml Eisessig ergibt 12,7 g hellgelbe Kristallnadeln (Smp. 245 bis 249 °C, analytisch rein 249 bis 250 °C).

Eine Mischung aus 4,0 ml Dinitro-spirobifluoren und 4,0 g Eisenpulver werden in 100 ml Ethanol unter Rückfluß erhitzt, während 15 ml konz.

HCl über einen Zeitraum von 30 min zugetropft werden. Nach weiteren 30 min Rückflußkochen wird überschüssiges Eisen abfiltriert. Das grüne Filtrat wird in eine Lösung aus 400 ml Wasser, 15 ml konz. NH<sub>4</sub>OH und 20 g Na,K-Tartrat gegeben. Das weiße Diamin wird von der dunkelgrünen Lösung des Eisenkomplexes abfiltriert. Das Diamin wird zur Reinigung in verdünnter HCl gelöst und bei Raumtemperatur mit Aktivkohle (Darco) gerührt und abfiltriert. Die filtrierte Lösung wird unter Rühren (KPG-Rührer) tropfenweise mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Man erhält 3,5 g weißes 2,2'-Diamino-9,9'-spirobifluoren, das aus Ethanol umkristallisiert werden kann (Smp. 243 °C).

j) Synthese von 2,2',7,7'-Tetrabromo-9,9'-spirobifluoren durch Bromierung von festem 9,9'-Spirobifluoren mit Bromdampf.

In eine flache Porzellan-Abdampfschale (Ø ca. 15 cm) werden 3.16 g (10 mmol) fein gepulvertes 9,9'-Spirobifluoren gegeben. Diese Schale wird in einen Exsikkator (Ø ca. 30 cm), auf den gelochten Zwischenboden gestellt. Auf dem Boden des Exsikkators befinden sich ein einer Kristallisierschale 15.6 g (4.8 ml, 96 mmol) Brom. Der Exsikkator wird verschlossen, der Belüftungshahn jedoch geöffnet, damit das gebildete HBr entweichen kann. Der Exsikkator wird über Nacht in den Abzug gestellt. Am nächsten Tag wird die Porzellanschale mit dem durch Brom orange gefärbten Produkt aus dem Exsikkator genommen, und im Abzug noch mindestens 4 h stehen gelassen, damit überschüssiges Brom und HBr entweichen kann.

Das Produkt wird in 150 ml Dichlormethan gelöst und mit je 50 ml Natriumsulfatlösung (gesättigt), Natriumhydrogenkarbonatlösung (gesättigt) und Wasser farblos gewaschen. Die Dichlormethanlösung wird über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Zur Reinigung wird aus Dichormethan/Pentan 4:1 umkristallisiert. Ausbeute 5.7 g (92%) farblose Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 6.83 (d, J = 1.83 Hz, 4 H, H-1,1',8,8'); 7.54 (dd, J = 7.93, 1.83 Hz, 4 H, H-3,3',6,6'); 7.68 (d, J = 7.93 Hz, 4 H, H-4,4',5,5').

k) Synthese von 2,2',4,4',7,7'-Hexabromo-9,9'-spirobifluoren

Zu einer Lösung von 3.16 g (10 mmol) 9,9'-Spirobifluoren in 20 ml Methylenchlorid werden 200 mg wasserfreies FeCl<sub>3</sub> gegeben und mit Ultraschall behandelt. Der Reaktionskolben wird mit Al-Folie vor Lichtzutritt geschützt. Anschließend werden in der Siedehitze 9.85 g (3.15 ml, 62 mmol) Brom in 5 ml Methylenchlorid innerhalb von 15 min zugetropft. Die Lösung wird weitere 20 h am Rückfluß gekocht und

mit Ultraschall behandelt. Nach Abkühlung wird Petrolether versetzt und abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wird aus THF / Methanol umkristallisiert und 5 h bei 80 °C getrocknet. Ausbeute 6.15 g (77 %) farblose Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 6.76 (d, J = 1.53 Hz, 2 H, H-1,1'); 6.84 (d, J = 1.83 Hz, 2 H, H-8,8'); 7.60 (dd, J = 8.54, 1.83 Hz, 2 H, H-6,6'); 7.75 (d, J = 1.53 Hz, 2 H, H-3,3'); 8.49 (d, J = 8.54 Hz, 2 H, H-5,5').

l) Synthese von 2,7-Dibromo-9,9'-spirobifluoren

Das Grignardreagenz bereitet aus 0.72 g (30 mmol) Magnesiumspänen und 5.1 ml (30 mmol) 2-Brombiphenyl in 15 ml Diethylether wird im Verlauf von 2 h, unter Rühren (im Ultraschallbad) zu einer siedenden Suspension von 10.0 g (29.6 mmol) 2,7-Dibrom-9-fluorenol in 100 ml trockenem Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe wird 3 Stunden weiter gekocht. Nach Abkühlung über Nacht wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Ether gewaschen. Der abgesaugte Magnesiumkomplex wird in einer Lösung von 15 g Ammoniumchlorid in 250 ml Eiswasser hydrolisiert. Nach 1 h wird das gebildete 9-(2-Biphenyl)-2,7-dibromo-9-fluorenol abgesaugt, mit Wasser gewaschen und trockengesaugt. Das getrocknete Fluorenol wird für die Ringschlußreaktion in 100 ml Eisessig, nach Zugabe von 3 Tropfen HCl conc. 6 Stunden gekocht. Man lässt über Nacht kristallisieren, saugt das gebildete Produkt ab und wäscht mit Eisessig und Wasser.

Ausbeute: 11 g (77 %) 2,7-Dibromo-9,9'-spirobifluoren. Zur weiteren Reinigung kann aus THF umkristallisiert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 6.73 (d, J = 7.63 Hz, 2 H, H-1',8'); 6.84 (d, J = 1.83 Hz, 2 H, H-1,8); 7.15 (td, J = 7.63, 1.22 Hz, 2 H, H-2',7'); 7.41 (td, J = 7.63, 1.22 Hz, 2 H, H-3',6'); 7.48 (dd, J = 8.24, 1.83 Hz, 2 H, H-3,6); 7.67 (d, J = 8.24; 2 H, H-4,5); 7.85 (d, J = 7.63, 2 H, H-4',5').

m) Synthese von 2,7-Dicarbethoxy-9,9'-spirobifluoren

Das Grignardreagenz bereitet aus 0.97 g (40 mmol) Magnesiumspänen und 9.32 g (6.8 ml, 40 mmol) 2-Brombiphenyl in 50 ml trockenem Diethylether wird im Verlauf von 2 h zu einer siedenden Lösung von 13 g (40 mmol) 2,7-Dicarbethoxy-9-fluorenol in 100 ml trockenem Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe wird 3 Stunden weiter gekocht. Nach Abkühlung über Nacht wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Ether gewaschen. Der abgesaugte Magnesiumkomplex wird in einer Lösung von 15 g Ammoniumchlorid in 250 ml Eiswasser hydrolisiert. Nach 1 h wird das gebildete 9-(2-Biphenyl)-2,7-dicarbethoxy-9-fluorenol abgesaugt, mit Wasser gewaschen und trockengesaugt. Das getrocknete Fluorenol wird für die Ringschlußreaktion in 100 ml Eisessig, nach Zugabe von 3 Tropfen HCl conc. 6 Stunden gekocht. Man lässt über Nacht kristallisieren, saugt das gebildete Produkt ab und wäscht mit Eisessig und Wasser.

Ausbeute: 15.1 g (82 %) 2,7-Dicarbethoxy-9,9'-spirobifluoren. Zur weiteren Reinigung kann aus Ethanol umkristallisiert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.30 (t, J = 7.12 Hz, 6 H, Ester-CH<sub>3</sub>); 4.27 (q, J = 7.12 Hz, 4 H, Ester-CH<sub>2</sub>); 6.68 (d, J = 7.63 Hz, 2 H, H-1',8'); 7.11 (td, J = 7.48, 1.22 Hz, 2H, H-2',7'); 7.40 (td, J = 7.48, 1.22 Hz, 4 H, H-1, 8, 3',6'); 7.89 (dt, J = 7.63, 0.92 Hz, 2 H, H-4',5'); 7.94 (dd, J = 7.93, 0.6 Hz, 2 H, H-4, 5); 8.12 (dd, J = 7.93, 1.53 Hz, 2 H, H-3, 6).

n) Synthese von 2,7-Dibromo,2',7'-dijodo-9,9'-spirobifluoren

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wird bei 80 °C eine Suspension von 2.37 g 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren in 50 ml Eisessig mit 5 ml Wasser versetzt und nach Zugabe von 2 ml konz. Schwefelsäure, 1.27 g Jod, 0.53 g Jodsäure sowie 5 ml Tetrachlorkohlenstoff bis zum Verschwinden der Jodfarbe gerührt.

Anschließend wird abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag in 150 ml Dichlormethan gelöst, und nacheinander mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser gewaschen. Die Dichlormethanphase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend eingeeengt. Man erhält farblose Kristalle von 2,7-Dibromo,2',7'-dijodo-9,9'-spirobifluoren in quantitativer Ausbeute. Zur weiteren Reinigung kann aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>, ppm):

6.80 (d, J = 1.83 Hz, 2 H), 6.99 (d, J = 1.53 Hz, 2 H), 7.51 (dd, J = 8.24, 1.83 Hz, 2 H), 7.54 (d, J = 7.93 Hz, 2 H), 7.65 (d, J = 8.24 Hz, 2 H), 7.72 (dd, J = 8.24, 1.53 Hz, 2 H).

## B. Synthesebeispiele

## Beispiel 1

- 5 2,2'-Bis(benzofuran-2-yl)-9,9'-spirobifluoren  
(analog zu W.Sahm, E.Schinz, P.Jürges, Liebigs Ann.Chem. (1974) 523.)

2,7 g (22 mmol) Salicylaldehyd und 5,0 g (10 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-9,9'-spirobifluoren werden bei Raumtemperatur in 15 ml DMF gelöst und mit 0,9 g (22,5 mmol) pulverisiertem NaOH sowie einer  
10 Spatelspitze KJ versetzt. Man erhitzt zum Sieden und rührt 1 h bei Siedetemperatur. Nach Abkühlung versetzt man die Reaktionslösung mit einem Gemisch aus 0,5 ml konz. Salzsäure, 7 ml Wasser und 7 ml Methanol. Man rührt noch 1 h bei Raumtemperatur, saugt die kristallinen Reaktionsprodukte ab, wäscht zunächst mit kaltem Methanol, dann mit Wasser und trocknet im Vakuum bei 60 °C. Man erhält 4,6 g (79 %) 2,2'-Bis(2-formylphenyloxymethyl)-9,9'-spirobifluoren.

15 5,85 g (10 mmol) 2,2'-Bis(2-formylphenyloxymethyl)-9,9'-spirobifluoren werden in 10 ml Toluol mit 2,1 g (22,5 mmol) frisch destilliertem Anilin versetzt. Man gibt eine Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure zu und erhitzt am Wasserabscheider so lange zum Sieden, bis sich kein Wasser mehr abtrennt (ca. 3 bis 5 h). Beim Abkühlen des Reaktionsansatzes fällt das korrespondierende bis-Benzylidenphenylamin kristallin aus. Es wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Zur weiteren Reinigung  
20 kann aus DMF umkristallisiert werden.

7,35 g (10 mmol) des bis-Benzylidenphenylamins und 0,62 g (11 mmol) KOH werden unter Stickstoff in 30 ml DMF eingetragen. Anschließend erhitzt man unter Rühren 4 h auf 100 °C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt und mit wenig DMF und Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank kann das 2,2'-Bis(benzofuran-2-yl)-9,9'-spirobifluoren durch  
25 Umkristallisation aus Benzoesäuremethylester gereinigt werden.

## Beispiel 2

- 2,2',7,7'-Tetra(benzofuran-2-yl)-9,9'-spirobifluoren  
30 kann bei entsprechend veränderter Stöchiometrie analog zu Beispiel 1 hergestellt werden.

## Beispiel 3

- 35 2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'-spirobifluoren

5 g (7,9 mmol) 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren, 3,86 g (31,6 mmol) Phenylboronsäure, 331,5 mg (1,264 mmol) Triphenylphosphin und 70,9 mg (0,316 mmol) Palladiumacetat werden in einer Mischung aus  
40 65 ml Toluol und 40 ml wäßriger Natriumcarbonatlösung (2 M) aufgeschlämmt. Unter starkem Rühren wird die Mischung 24 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 2,58 g. Das Filtrat wird mit 50 ml Toluol extrahiert und die getrocknete organische Phase zur Trockene eingeeengt. Man erhält weitere 1,67 g. Gesamtausbeute 4,25 g (86 %)

- 45 Beispiel 4

## 2,2',7,7'-Tetrakis-(biphenyl)-9,9'-spirobifluoren

5 g (7,9 mmol) 2,2',7,7'-Tetrabromspirobifluoren, 6,57 g (33,2 mmol) Biphenylboronsäure, 331,5 mg  
50 (1,264 mmol) Triphenylphosphin und 70,9 mg (0,316 mmol) Palladiumacetat werden in einer Mischung aus 65 ml Toluol und 40 ml wäßriger Natriumcarbonatlösung (2 M) aufgeschlämmt. Unter starkem Rühren wird die Mischung 24 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 5,95 g (81 %)

55

## Beispiel 5

## Synthese von 2,2',7,7'-Tetrabiphenyl-9,9'-spirobifluoren

- 5 In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer werden 5,5 g Tetrabromspirobifluoren, 7,2 g Biphenylboronsäure und 400 mg Tetrakis(triphenylphosphin) palladium, in einer Mischung aus 100 ml Toluol und 50 ml Kaliumcarbonatlösung aufgeschlämmt. Unter Rühren mit einem KPG-Rührer und Schutzgasüberlagerung wird die Mischung 8 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wird das Produkt abgetrennt und die wässrige Phase einmal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert, man erhält so eine zweite Fraktion des Produktes. Die beiden Produktfraktionen werden vereinigt (8g) und in Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung wird mit Aktivkohle aufgeköcht und über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert. Nach dem Einrotieren und Umkristallisation aus Chloroform / Pentan erhält man farblose, unter UV-Beleuchtung blau fluoreszieren-
- 10 de Kristalle. Schmelzpunkt 408 °C (DSC).  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.14 (d, J = 1,53 Hz, 4 H); 7.75 (dd, J = 7.93, 1.53 Hz, 4 H); 8.01 (d, J = 7.93 Hz, 4 H); 7.34 (dd, J = 7.32, 1.37 Hz, 4 H); 7.42 (t, J = 7.32 Hz, 8 H); 7.58 (24 H).

## Beispiel 6

- 20 Synthese von 2,2',4,4',7,7'-Hexabiphenyl-9,9'-spirobifluoren

- In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer werden 1.6 g Hexabromspirobifluoren und 3 g Biphenylboronsäure in einer Mischung aus 50 ml Toluol und 50 ml 1 M Kaliumcarbonatlösung aufgeschlämmt. Die Mischung wird unter Stickstoff am Rückfluß gekocht und 115 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium in 5 ml Toluol zugegeben. Die Mischung wird unter Rühren 7 h am Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird die abgekühlte Lösung abfiltriert und das Filtrat 2 x mit Wasser ausgeschüttelt (zur besseren Phasentrennung wird Chloroform zugesetzt. Die Organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert und anschließend einrotiert.
- 30 Zur weiteren Reinigung wird aus Dichlormethan / Pentan umkristallisiert. Man erhält 2 g (80 %) farblose, unter UV-Beleuchtung blau fluoreszierende Kristalle.  
<sup>13</sup>C-NMR [360 MHz.; ATP, breitbandentkoppelt] (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  
 65.94 (1C, Spiro-C); 126.95 (6C, CH), 126.97 (6C, CH), 127.17 (6C, CH), 127.35 (6C, CH), 127.36 (6C, CH), 127.39 (6C, CH), 127.52 (6C, CH), 128.73 (6C, CH), 128.75 (6C, CH), 128.94 (6C, CH), 129.90 (4 C, CH), 137.77 (2 C), 137.86 (2 C), 139.43 (2 C), 139.69 (2 C), 139.89 (2 C), 140.09 (2 C), 140.17 (2 C), 140.22 (2 C), 140.30 (2 C), 140.63 (2 C), 140.64 (2 C), 140.68 (2 C), 140.72 (2 C), 140.74 (2 C), 150.45 (2 C), 150.92 (2C).

## Beispiel 7

- 40 Synthese von 2'2'-Bis[(5(*p*-*t*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2yl)]-9,9'-spirobifluoren aus 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäurechlorid und 5(4-*t*-Butylphenyl)tetrazol

- a) Synthese von 5(4-*t*-Butylphenyl)tetrazol  
 45 In einem 250 ml Rundkolben mit Rückflußkühler werden 4.9 g *p*-*t*-Butylbenzonitril, 3.82 g Lithiumchlorid und 5.85 g Natriumazid und 8.2 g Triethylammoniumbromid in 100 ml DMF für 8 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird 100 ml Wasser zugesetzt und im Eisbad mit verd. Salzsäure versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr fällt. Es wird abgesaugt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet.
- 50 Umkristallisation aus Ethanol / Wasser liefert 4.4 g farblose Kristalle.  
 b) 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäurechlorid  
 In einem 100 ml Kolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 2 g (5 mmol) 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure mit 20 ml (frisch destilliertem Thionylchlorid) und 3 Tropfen DMF, 4 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wird der Rückflußkühler gegen eine Destillationsbrücke ausgetauscht und überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum abdestilliert, dem Rückstand werden 40 ml Petrolether (30 °-60 °C) zugesetzt und abdestilliert, zurück bleibt das kristalline Säurechlorid.
- 55 c) 2,2'-Bis[(5(*p*-*t*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2yl)]-9,9'-spirobifluoren  
 Dem Säurechlorid werden 2.0 g (11 mmol) 5(4-*t*-Butylphenyl)tetrazol gelöst in 20 ml wasserfreiem

Pyridin zugesetzt und unter Schutzgas 2 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird die Mischung in 200 ml Wasser gegeben und 2 h stehen gelassen. Das ausgefallene Oxadiazolderivat wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird über Kieselgel mit Chloroform/Essigester (99:1) chromatographiert und aus Chloroform / Pentan umkristallisiert. Man erhält 2.4 g farblose Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), ppm):

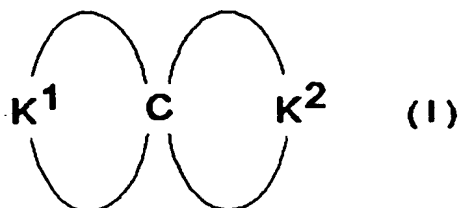
1.31 (s, 18 H, t-Butyl), 6.77 (d, J = 7.32 Hz, 2 H), 7.18 (td, J = 7.48, 1.22 Hz, 2 H), 7.44 (td, J = 7.40, 1.22 Hz, 2 H), 7.46 (d, J = 8.54 Hz, 4 H), 7.50 (d, J = 1.22 Hz, 2 H), 7.94 (d, J = 8.54 Hz, 4 H), 8.02 (d, J = 7.93 Hz, 6 H), 8.20 (dd, J = 7.93, 1.53 Hz, 2 H).

### C. Anwendungsbeispiel

2,2',7,7'-Tetrakis-(biphenyl)-9,9'-spirobifluoren wird in Chloroform gelöst (30 mg/ml) und mittels spin-coating (1000 upm) auf einen mit Indium/Zinn-Oxid (ITO) beschichteten Glaträger aufgebracht, wobei ein homogener, transparenter Film gebildet wird. Auf diesen Film wird durch Vakuumbedampfung eine Elektrode aus Mg/Ag (80/20) aufgebracht. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen der ITO-Elektrode und der Metallelektrode, wobei die Metallelektrode negativ gegenüber der ITO-Elektrode gepolt ist, wird eine blaue Elektrolumineszenz beobachtet.

### Patentansprüche

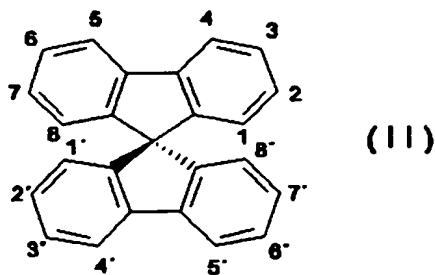
1. Verwendung von Spiroverbindungen der allgemeinen Formel (I),



wobei

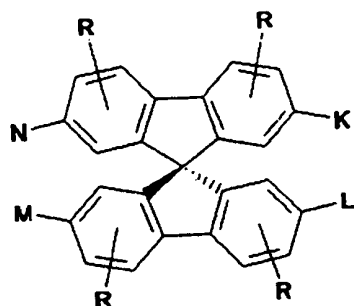
K<sup>1</sup> und K<sup>2</sup> unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten, in Elektrolumineszenzvorrichtungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Spirobifluoren der allgemeinen Formel (II) eingesetzt wird,



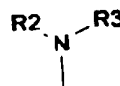
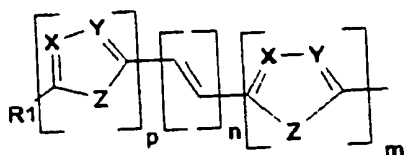
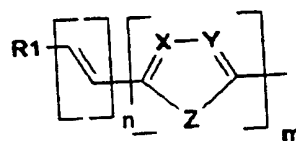
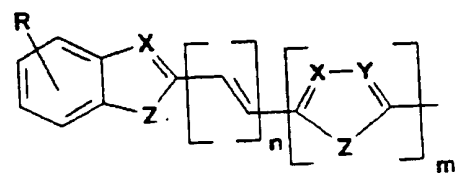
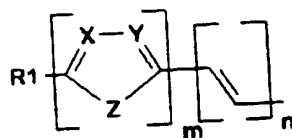
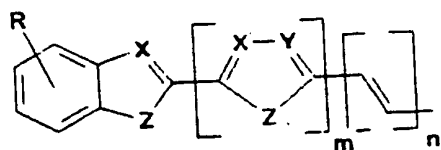
wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert und/oder anelliert sein können.

3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Spirobifluorenderivat der Formel (III) eingesetzt wird,



(III)

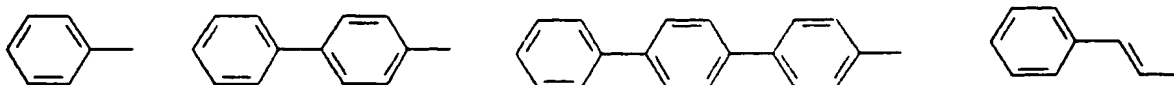
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:  
K, L, M, N sind gleich oder verschieden



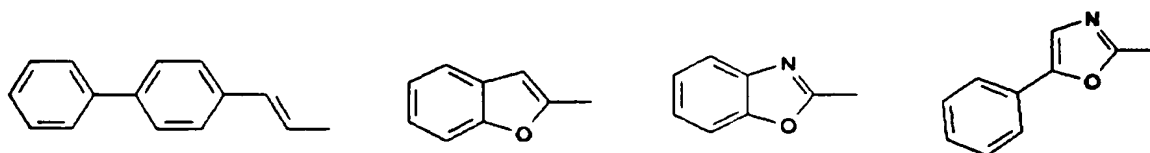
- R kann, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie K, L, M, N haben oder ist -H, eine lineare oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -Ar oder -O-Ar;
- Ar ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann,
- m, n, p sind 0, 1, 2 oder 3;
- X, Y sind gleich oder verschieden CR, N;
- Z ist -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CR<sup>1</sup>R<sup>4</sup>-, -CH=CH-, -CH=N-;
- R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> können, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R haben
- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden H, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -Ar, 3-Methylphenyl.

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Spirobifluorenderivat der Formel (IIIa) bis (IIIg) eingesetzt wird,
- IIIa) K = L = M = N und ist aus der Gruppe:

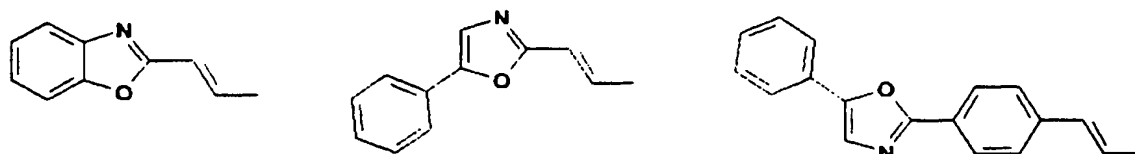
5



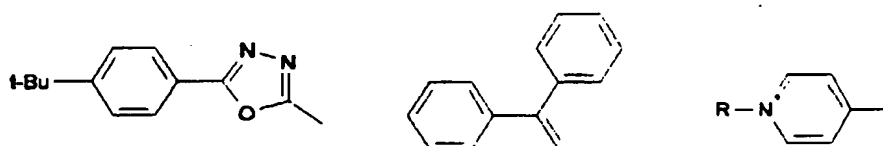
10



15



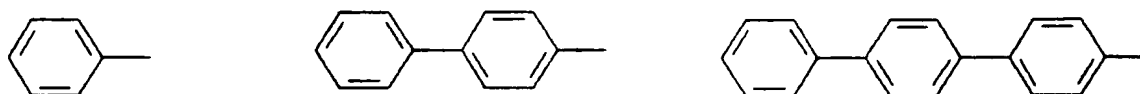
20



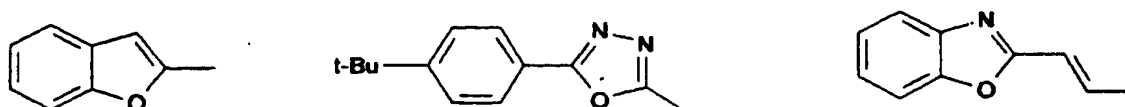
25

R = Alkyl,  $C_2H_4SO_3^-$  R =  $C_1-C_{22}$ -Alkyl,  $C_2H_4SO_3^-$   
 IIIb) K = M = H und N = L und ist aus der Gruppe:

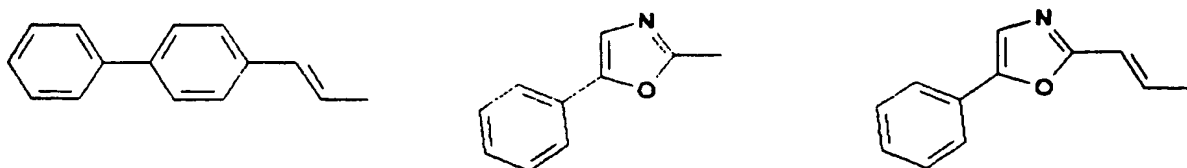
30



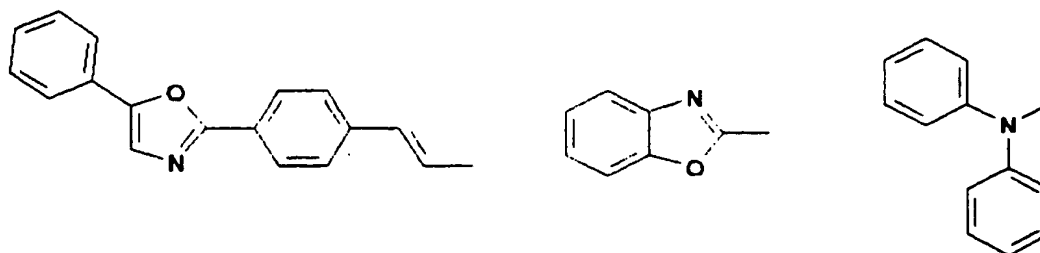
35



40



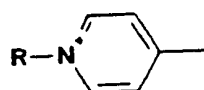
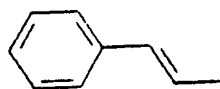
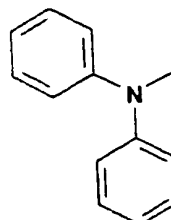
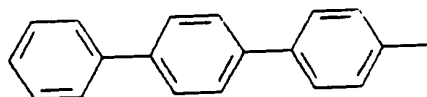
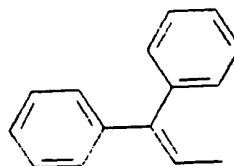
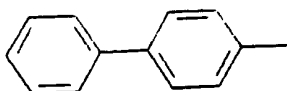
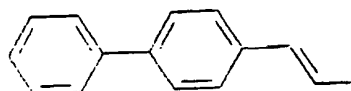
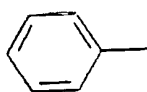
45



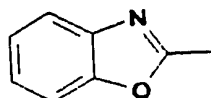
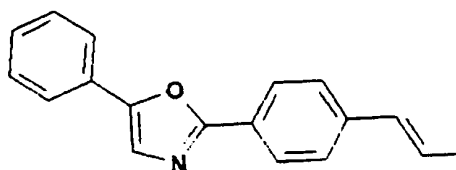
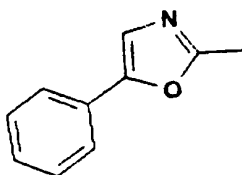
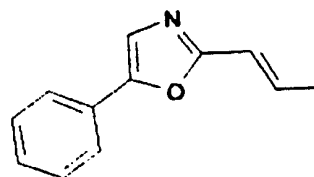
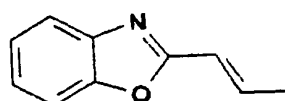
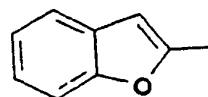
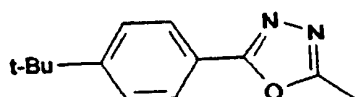
50

55

IIIc) K = M und ist aus der Gruppe:



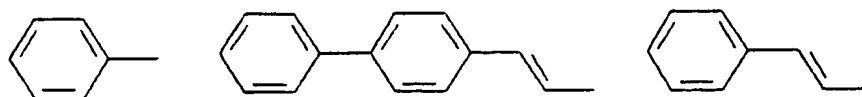
R = Alkyl,  $C_2H_4SO_3^-$  und N = L und ist aus der Gruppe:



IIId) K = M und ist aus der Gruppe:



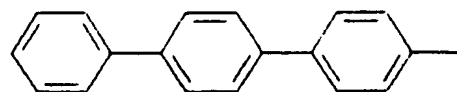
5



10

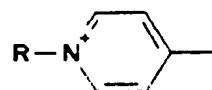
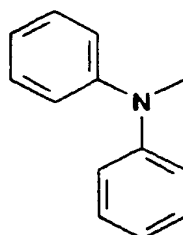


15



und N = L und ist aus der Gruppe:

20



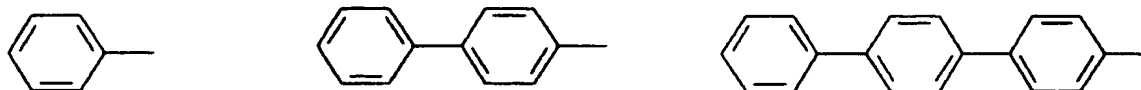
25

30

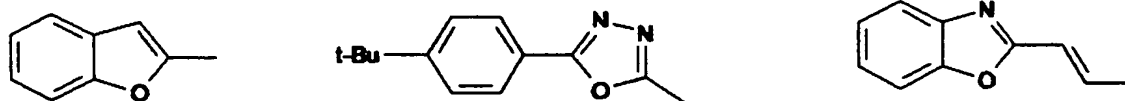
R = Alkyl,  $C_2H_4SO_3^-$

IIIe) K = L = H und M = N und ist aus der Gruppe:

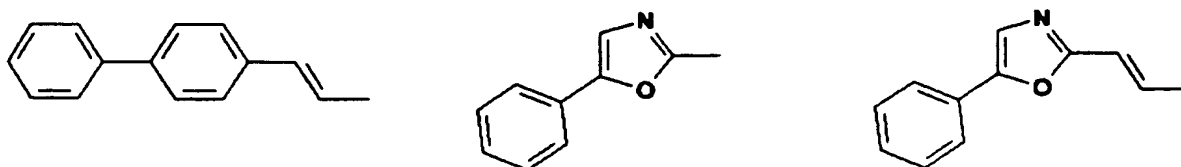
35



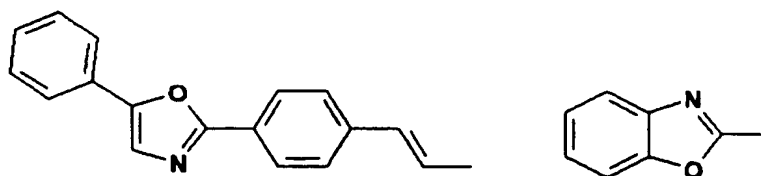
40



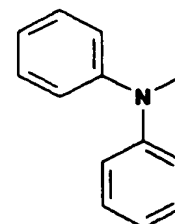
45



50

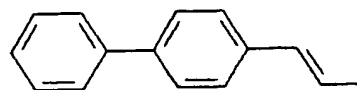
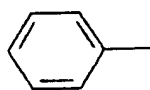


55

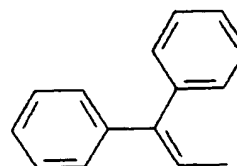
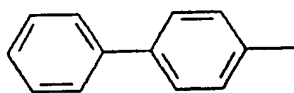


III f) K = L und ist aus der Gruppe:

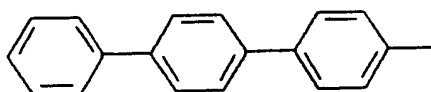
5



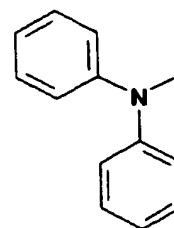
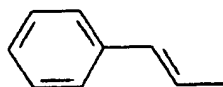
10



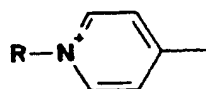
15



20



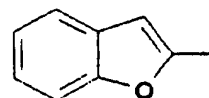
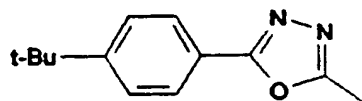
25



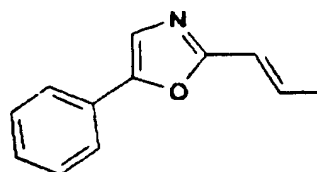
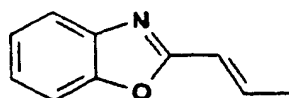
30

R = Alkyl,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$  und M = N und ist aus der Gruppe:

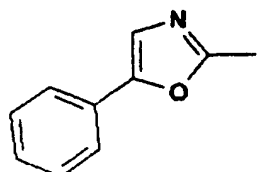
35



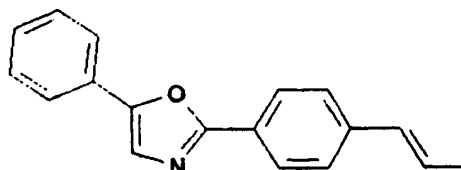
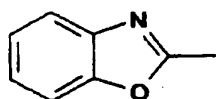
40



45

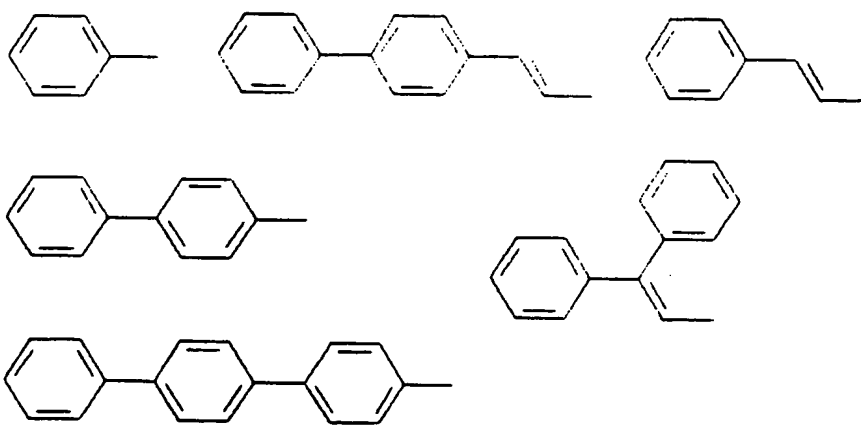


50

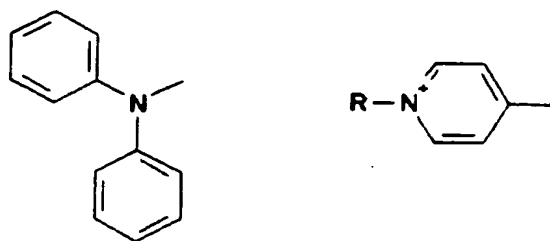


55

III g) K = L und ist aus der Gruppe:

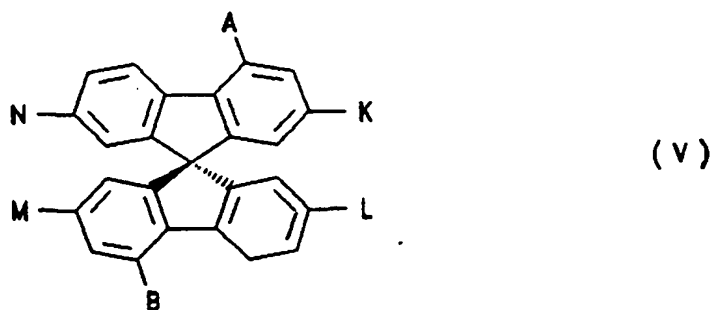


und  $M = N$  und ist aus der Gruppe:

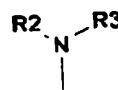
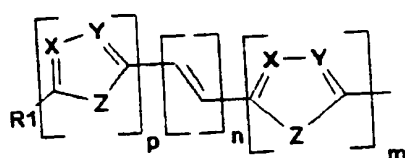
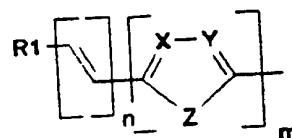
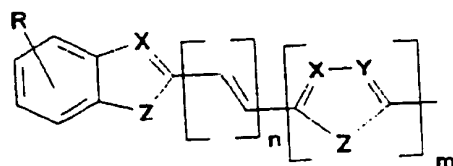
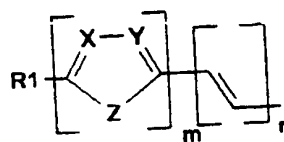
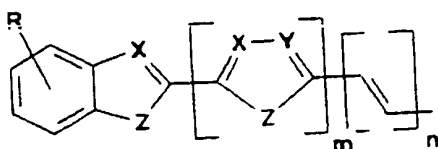


$R = \text{Alkyl}, \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$

5. Spiroverbindung der Formel (V),



wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:  
A, B, K, L, M, N sind gleich oder verschieden



und

- A, B können auch gleich oder verschieden eine lineare oder verzweigte Alkyl-, Alkyloxy- oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -CN, -NO<sub>2</sub>, -Ar oder -O-Ar sein;
- R ist -H, eine lineare oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -Ar oder -O-Ar;
- Ar ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann;
- m, n, p sind 0, 1, 2 oder 3;
- X, Y sind gleich oder verschieden CR, N;
- Z ist -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CR<sup>1</sup>R<sup>4</sup>-, -CH=CH-, -CH=N-;
- R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> können, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R haben;
- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden H, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -Ar oder 3-Methylphenyl.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Spiroverbindung als lichtemittierende Schicht dient.
7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Spiroverbindung als Transportschicht dient.
8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Spiroverbindung zur Ladungsinjektion dient.
9. Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine aktive Schicht, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) bis (III) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 enthält.
10. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Schicht eine lichtemittierende Schicht ist.
11. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Schicht eine Transportschicht ist.
12. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Schicht eine Ladungsinjektionsschicht ist.

5 **13.** Organisches Elektrolumineszenzmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß sich sein Emissionsmaximum im Bereich von 400 bis 750 nm, gemessen bei Raumtemperatur, um nicht mehr als 15 %, relativ zum Ausgangszustand, vermindert, nachdem das Material, aufgetragen in einer Dicke von nicht mehr als 1 µm auf einem Quarzsubstrat, in einer inerten Atmosphäre bei einem Druck von nicht mehr als 1 mbar für 30 min auf 250 °C erhitzt wurde.

**14.** Organisches Elektrolumineszenzmaterial nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Emissionsmaximum um nicht mehr als 10 %, relativ zum Ausgangszustand, vermindert wird.

10 **15.** Organisches Elektrolumineszenzmaterial nach Anspruch 13 und/oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Emissionsmaximum um nicht mehr als 5 %, relativ zum Ausgangszustand, vermindert wird.

**16.** Organisches Elektrolumineszenzmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Emissionsmaximum, relativ zum Ausgangszustand, nicht vermindert wird.

15 **17.** Organisches Elektrolumineszenzmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Emissionsmaximum, relativ zum Ausgangszustand zunimmt.

20 **18.** Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine aktive Schicht, die ein Elektrolumineszenzmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 17 enthält.

**19.** Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Schicht eine lichtemittierende Schicht ist.

25 **20.** Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Schicht eine Transportschicht ist.

**21.** Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Schicht eine Ladungsinjektionsschicht ist.

30

35

40

45

50

55



(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 676 461 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
23.07.1997 Patentblatt 1997/30

(43) Veröffentlichungstag A2:  
11.10.1995 Patentblatt 1995/41

(21) Anmeldenummer: 95104475.9

(22) Anmeldetag: 27.03.1995

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C09K 11/06, C07D 413/04,  
C07D 263/32, C07D 263/56,  
C07D 307/79, C07D 307/80,  
C07D 307/81, C07D 271/10,  
C07C 13/72, H05B 33/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 07.04.1994 DE 4411969  
25.11.1994 DE 4442063  
27.12.1994 DE 4446818

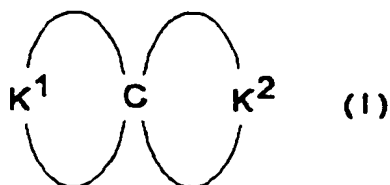
(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESellschaft  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Lupo, Donald, Dr.  
D-60316 Frankfurt (DE)

- Salbeck, Josef, Dr.  
D-65779 Kelkheim (DE)
- Schenk, Hermann, Dr.  
D-65719 Hofheim (DE)
- Stehlin, Thomas, Dr.  
D-65830 Krieffel (DE)
- Stern, Roland, Dr.  
D-65189 Wiesbaden (DE)
- Wolf, Arno, Dr.  
D-55131 Mainz (DE)
- Kreuder, Willi, Dr.  
D-55126 Mainz (DE)

(54) Spiroverbindungen und ihre Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien

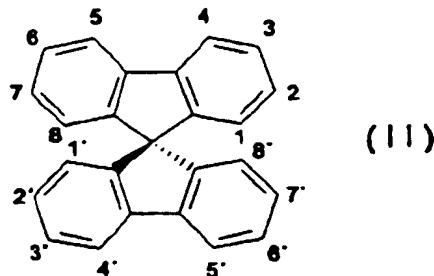
(57) Verwendung von Spiroverbindungen der allgemeinen Formel (I),



wobei

K<sup>1</sup> und K<sup>2</sup> unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten, in Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 9,9'-Spirobifluorenderivate der Formel (II),



wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert sein können.

Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, verbesserte Filmbildungseigenschaften und eine deutlich verringerte Tendenz zur Kristallisation aus. Dadurch wird die Herstellung von Elektrolumineszenzvorrichtungen erleichtert und ihre Lebensdauer erhöht.



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT** Nummer der Anmeldung  
der nach Regel 45 des Europäischen Patent-  
übereinkommens für das weitere Verfahren als  
europäischer Recherchenbericht gilt

EP 95 10 4475

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 502 202 A (IDEMITSU KOSAN CO. LTD.) * Seite 5, Zeile 7 - Zeile 55 * * Seite 9, Zeile 28 - Zeile 29 * * Seite 25, Verbindung (53) * ---	1,2,5,6,9	C09K11/06 C07D413/04 C07D263/32 C07D263/56 C07D307/79 C07D307/80 C07D307/81 C07D271/10 C07C13/72 H05B33/14
A,P	DE 43 31 401 A (HOECHST AG) * Zusammenfassung; Ansprüche 1,7,12; Beispiel 1 * ---	1,2,9	
A	EP 0 510 541 A (MITSUBISHI KASEI CORP.) * Seite 11, Verbindung (H3) * * Ansprüche 1,2 * ---	1,2,9	
A,D	US 5 026 894 A (J. M. TOUR ET AL.) * Spalte 3, Zeile 45 - Zeile 56 * ---	5	
A,D	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 112, 1990, Seiten 5662-3, XP002030896 J. M. TOUR ET AL.: "Approaches to Orthogonally Fused Conducting Polymers for Molecular Electronics" * Seite 5663, Verbindung 16 * ---	5	
		-/--	
<b>RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.6)</b> C07C C09K H05B C07D			
<b>UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE</b> Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung den Vorschriften des Europäischen Patentübereinkommens so wenig, daß es nicht möglich ist, auf der Grundlage einiger Patentansprüche sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik durchzuführen. Vollständig recherchierte Patentansprüche: 2-21 Unvollständig recherchierte Patentansprüche: 1 Nicht recherchierte Patentansprüche: Grund für die Beschränkung der Recherche: Die Anzahl der Möglichkeiten, die von Anspruch 1 umfaßt werden, ist so groß, daß eine sinnvolle und vollständige Recherche aller Möglichkeiten praktisch nicht durchführbar ist. Im Lichte der Beschreibung der Verwendungsansprüche auf die Verwendung von Spirobifluorenen (beginnend mit Anspruch 2) zu beschränken.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	16.Mai 1997	Hass, C	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (01.02.1994) (P04C09)





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 4475

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A,D	POLYMER PREPRINTS, Bd. 31, Nr. 1, April 1990, Seiten 408-9, XP002030897 J. M. TOUR ET AL.: "Spiro-Fused Conducting Polymers for Molecular Electronics" * Seite 408, Verbindung (13) *	5	
A,D	JOURNAL OF THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS, Bd. 94, Nr. 7, Juli 1978, Seiten 306-9, XP002030898 F. K. SUTCLIFFE ET AL.: "The Synthesis and Properties of Dyes and Pigments Containing a 9,9'-Spirobifluorene Residue" * Seite 308, Tabelle 1, Abschnitt (iii) *	5	
A,D	LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, Nr. 6, 1981, Seiten 1118-38, XP002030899 B. LIPHARDT ET AL.: "Laserfarbstoffe, I. Bifluorophore Laserfarbstoffe zur Steigerung des Wirkungsgrades von Farbstoff-Lasern" * Seite 1123 * * Zusammenfassung *	5	
A	EP 0 120 673 A (EASTMAN KODAK CO.) * Ansprüche *	9	
D	& US 4 539 507 A		
A,D	US 5 151 629 A (S. A. VANSLYKE) * Ansprüche 1,24 *	9	
	---		
	-/--		

EPO FORM 120 01.82 (P0412)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 4475

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A,D	HELVETICA CHIMICA ACTA, Bd. 52, Nr. 5, 1969, Seiten 1202-18, XP002030900 G. HAAS ET AL.: "Optisch aktive 9,9'-Spirobifluoren-Derivate" ---		
A,D	HELVETICA CHIMICA ACTA, Bd. 62, Nr. 7, 1979, Seiten 2285-2302, XP002030901 V. PRELOG ET AL.: "Chirale 2,2'-Polyoxaalkano-9,9'-spirobifluorene" ---		
A	TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 32, Nr. 39, 1991, Seiten 5309-12, XP002030902 V. ALCAZAR MONTERO ET AL.: "Selective alpha,omega-dicarboxylic acid recognition in a chiral cleft shaped by the 9,9'-spirobifluorene unit" ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 104, Nr. 11, 1992, Seiten 1503-5, XP002030903 V. ALCAZAR ET AL.: "Enantioselektive Komplexierung chiraler Dicarbonsäuren in funktionalisierten spaltenförmigen 9,9'-Spirobifluorenen" -----		

EPO FORM 1503 01.12 (P04C12)